



Pluschkell, W.

## Methoden, Probleme und Ziele der Metallurgischen Prozeßtechnik

Clausthaler Metallurgie Kolloquium

21. – 23. 09. 2000

Pluschkell, W.

### **Methoden, Probleme und Ziele der Metallurgischen Prozeßtechnik**

(Clausthaler Metallurgie-Kolloquium, 21. - 23.09.2000)

#### Metallurgische Prozeßtechnik als wissenschaftliche Disziplin

- Metallurgische Prozeßtechnik: die Bezeichnung klingt treffend und modern, sie ist ohne Bedeutungsverschiebung in das Angelsächsische übertragbar. Doch welche wissenschaftliche Methodik verbirgt sich hinter „Metallurgische Prozeßtechnik“? Die in Bild 1 skizzierte Antwort offenbart drei Schwerpunkte: Thermodynamik, Kinetik, Reaktionstechnik; sie sind Teilbereiche der Reaktortheorie. Die unmittelbare Verwandtschaft der Metallurgischen Prozeßtechnik zur Chemie-Technik ist offenbar; sie wird betont durch die aufgeführten Ergänzungen von der Ähnlichkeitstheorie bis zu den Expertensystemen.
- Die Metallurgische Prozeßtechnik konzentriert sich auf die Gewinnung und Raffination der Metalle und auf deren Verarbeitung erster Stufe. Aus den chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Stoffgruppe ergeben sich spezifische Metho-

den in der Wissenschaft sowie typische Verfahren in der Technik, die ihre Abstammung nicht verleugnen können, aber heute doch als eigenständig zu bezeichnen sind. Im Grunde denkt der Chemiker in „Homogenitäten“, der Metallurge in „Heterogenitäten“.

- Die klassische Thermodynamik entstand im 19. Jahrhundert und wurde durch das Werk von Josiah Willard Gibbs (1839-1903) ausformuliert und abgeschlossen. Die Theorie der Fehlordnung verdanken wir Carl Wagner (1901-1977). Hinsichtlich der Kinetik profitieren die Metallurgen wiederum von Carl Wagner sowie von vielen anderen Forschungsquellen, wobei der Grenzschichttheorie von Ludwig Prandtl (1875-1953) eine besondere Bedeutung zukommt. Nach vielen Anläufen hat sich die Metallurgie der Strömungsmechanik erst in den letzten zwanzig Jahren ernsthaft angenommen. Die Reaktortechnik beruht auf jahrhundertelanger Erfahrung; sie begegnet uns heute in Anlagen und Prozessen mit enorm hohen Raum/Zeit-Ausbeuten; entsprechend hoch sind die notwendigen investiven Finanzmittel. Ähnlichkeitstheorie, Prozeßsimulation, Expertensysteme sind gegenwärtig expandierende Gebiete, die auf die angewandte Mathematik und die Rechnerntechnik angewiesen sind.
- In diesem Vortrag sollen folgende Themenfelder mit Beispielen der wissenschaftlichen Metallurgie erläutert werden:
  - die heterogenen Gleichgewichte anhand der Entschwefelung von Metallschmelzen
  - die Mikrokinetik am Beispiel früher Reduktionsstadien
  - die Strömungsmechanik bei der Vakuummetallurgie
  - die Betriebstechnik beim Stranggießen.

Die Ausführungen betrachten das jeweilige Gebiet aus der Sicht der übergeordneten Prozeßtechnik. Es versteht sich, daß die Darstellung durch die eigenen Erfahrungen geprägt ist. Dies gilt in besonderem Maße hinsichtlich der unvermeidlichen Anmerkungen und Schlußfolgerungen.

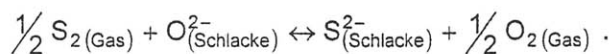
## Heterogenes Gleichgewicht und bestmögliche Raffination

- Der zu betrachtende Prozeß ist durch einen einfachen Pfannenreaktor gekennzeichnet, dessen Inhalt durch Gasinjektion turbulent vermischt wird. Die Metallschmelze ist die Mutterphase, die speziell konditionierte Tropschlacke das Extraktionsmittel. Die bestmögliche Raffination, d.h. die kleinstmögliche Konzentration an der zu extrahierenden Störkomponente  $i$  liegt vor, wenn zwischen den beiden Phasen am Ende des Prozesses thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt ist.
- Die sehr einfache, bilanzierende Betrachtung von Bild 2 führt zu dem Schluß, daß das Endergebnis im wesentlichen von der relativen Schlackenkapazität und von der Nernst'schen Verteilungskonstanten abhängt. Hinsichtlich der ersten Größe sind Werte oberhalb 0,1 aus energetischen und ökonomischen Gründen kaum zu realisieren. Folglich ist das Raffinationsverfahren auf möglichst große Werte von  $K$  angewiesen. Die Konditionierung von Schlacken als Extraktionsphasen auf dieses Ziel hin ist Gegenstand jahrzehntelanger, metallurgischer Forschung gewesen, und sie hält auch heute noch aus begreiflichen Gründen weiter an.
- Hinsichtlich der Entschwefelung von Metallschmelzen ist die Schwefellösung in der Schlacke als Sulfid oder als Sulfat von Belang. Bild 3 vermittelt den Begriff der Sulfid- und der Sulfatkapazität als typische Eigenschaften der Schlacke, die experimentell unter Gasphasen mit vorgegebenem Schwefel- und Sauerstoffpartialdruck bestimmt werden können. Die Verteilungsgleichgewichte nach Nernst ergeben sich, wenn man die Kapazitäten mit dem Lösungsgleichgewicht von Schwefel in der Metallschmelze kombiniert. Die Endgleichungen zeigen:
  - das Entschwefelungsergebnis ist um so besser, je größer die Sulfid- oder die Sulfatkapazität der Schlacke
  - je größer der Aktivitätskoeffizient von Schwefel in der Metallschmelze; in dieser Hinsicht sind Roheisenschmelzen mit hohem Kohlenstoff- und Siliziumgehalt um rd. den Faktor 5 begünstigt im Vergleich zu Stahlschmelzen
  - hinsichtlich des Sauerstoffpotentials als der Prozeßsteuergröße ergibt sich der skizzierte Verlauf von  $K$  mit einem ausgeprägten Minimum: Sulfide überwiegen unter reduzierenden Bedingungen, Sulfate unter oxidierenden. Da das Minimum



im Falle von Eisen- und Stahlschmelzen bei  $P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-3}$  bar liegt, ist eine effektive Entschwefelung in diesem Fall nur unter ausgeprägt reduzierenden Bedingungen möglich, typisch sind Werte unter  $10^{-14}$  bar, die durch entsprechende Desoxidation der Stahlschmelze mit Aluminium eingestellt werden.

- Daten der Sulfidkapazität typischer Stahlwerksschlacken sind in Bild 4 zusammengetragen (oberes Teilbild). Sehr hohe Werte gelten für kalkgesättigte Schlacken. Außerdem zeigt sich, daß Sulfidkapazitäten in mühsamer Detail- und Kärnerarbeit über mehr als vier Zehnerpotenzen gemessen worden sind (siehe unteres Teilbild). Hingewiesen sei darauf, daß auch Carbonat-, Phosphat- und Nitrid-Kapazitäten definiert und bestimmt worden sind.
- Bild 3 findet sicherlich nicht ungeteilten Beifall ob seiner altertümlich anmutenden Notation. Metallurgische Schlacken sind als Elektrolyte bekanntlich weitgehend in Ionen dissoziiert, so daß für die Schwefel/Sauerstoff-Austauschreaktion geschrieben werden sollte:



Die Aktivität geladener Spezies ist grundsätzlich nicht meßbar, folglich fehlt für die praktische Thermodynamik die notwendige Basis. So kehrt man reuevoll zu den vorherigen Ansätzen zurück.

- Dennoch steht außer Frage, daß das Ionenkonzept der Schlacken seit Herasymenko (1900-2000) hohe Attraktivität besitzt. So sei in Bild 5 das Lösungsgleichgewicht von  $CO_2$  als Carbonation in der Schlacke angegeben. Die Schwefel- oder  $CO_2$ -Lösung ist umso größer, je größer die  $O^{2-}$ -Konzentration in der Schlacke. Auf dieser Basis kann man unter Einbeziehung einer Referenzschlacke den Begriff der Schlackenbasizität definieren. Dieser Vorschlag geht auf Carl Wagner zurück, ohne daß die wissenschaftliche Metallurgie diesen Ansatz bisher ernsthaft verfolgt hätte.

## Reaktionsmechanismen und Mikrokinetik

- Bei Temperaturen oberhalb  $1200^{\circ}\text{C}$  verlaufen chemische und elektrochemische Phasengrenzreaktionen in der Regel mit hoher Geschwindigkeit. Ursache für diesen Befund ist deren hohe Aktivierungsenergie. Folglich ist dann der Transport der Reaktanden und Produkte durch Diffusion oder Konvektion in fluiden Phasen der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Umsetzung. Mit fallenden Temperaturen dagegen gewinnt die Kinetik von Phasengrenzreaktionen zunehmend an Bedeutung. Außerdem wird das Reaktionsgeschehen durch Adsorptions- und Absorptionsvorgänge sowie durch katalytische Effekte vielfältiger und damit erheblich verwickelter.
- Dies gilt zum Beispiel für die Reduktion von Übergangsmetalloxiden mit Wasserstoff zu den entsprechenden Metallen. Bei Erzstückgrößen im Zentimeter-Bereich ist es gesichertes Kenntnis, daß zu Beginn der Reduktion die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion umsatzbestimmend ist, während in späteren Stadien die Gasdiffusion in Porensystemen die Regie übernimmt.
- Die Natur der hier bedeutsamen Phasengrenzreaktion war Gegenstand langjähriger Spekulationen. Erst die neue Versuchstechnik der Heiztischmikroskopie war ein Durchbruch, der neue Einsichten in den Mechanismus und die Mikrokinetik der Reduktionsfrühstadien lieferte. Nach dieser Methode wird das Wachstum reduzierter Phasen auf planen Oxidoberflächen in situ gemessen.
- Bild 6 zeigt das Wachstum von Nickelpartikeln in der Oberfläche von NiO bei Reduktion mit Wasserstoff und mit  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Gasgemischen. Das beim Sauerstoffabbau aus dem Oxid entstehende Leervolumen wird bei  $370^{\circ}\text{C}$  in einem Radialspaltensystem und in hier nicht sichtbaren Mikroporen gespeichert. Bei Temperaturen oberhalb der Erholungstemperatur des metallischen Nickels liegt ausschließlich ein Mikroporensystem vor. Poren in reduzierten Metallschichten sind auch die Ursache dafür, daß die Reduktion um Größenordnungen schneller verläuft als der umgekehrte Vorgang der Oxidation mit in der Regel dichten Reaktionsschichten.

- In den Systemen Ni/NiO, Co/CoO, Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist das Metallwachstum linear mit der Zeit, die Wachstumsgeschwindigkeit proportional  $p_{H_2}^{1/2}$ . Aus diesen Informationen folgt zunächst, daß die Phasengrenzreaktion in der Peripherie der wachsenden Metallpartikel als Dreiphasenreaktion abläuft. Zu deren Detailverständnis ist die Theorie der Fraktale aufschlußreich und von grundsätzlichem Nutzen. Die Reaktionsordnung der Phasengrenzreaktion von  $1/2$  läßt schließen, daß die Fähigkeit des Metalls H<sub>2</sub>-Moleküle zu H-Atomen zu spalten im Reaktionsablauf von besonderer Bedeutung ist. Außerdem erklärt sie den gesicherten Befund einer autokatalytischen Reaktionsbeschleunigung um mehrere Zehnerpotenzen beim Auftreten der Metallphase auf der Oxidoberfläche. Bemerkenswerterweise ist die Reaktionsordnung im System Cu/Cu<sub>2</sub>O gleich 1, eine autokatalytische Beschleunigung der Reduktion wurde nicht festgestellt. Weiterhin ist bedeutsam, daß die Phasengrenzreaktion durch Wasserdampf überproportional herabgesetzt wird, wie aus Bild 7 hervorgeht. Ursache ist die H<sub>2</sub>O-Adsorption in den Kinken der Metallwachstumsfront.
- Hinsichtlich morphologischer Effekte ist das System Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> besonders interessant. Das bei der Reduktion entstehende Leervolumen findet sich nach Bild 8 mit steigender Temperatur
  - in radialen Spalten plus Mikroporen
  - in Mikroporen
  - in konzentrischen Spalten plus Mikroporen
 wieder. Der letzte Fall ist darauf zurückzuführen, daß oberhalb 575° C die Phase Wüstit thermodynamisch stabil wird. Durch die dünne Wüstit-Zwischenschicht ergießt sich während der Reduktion ein hoher Leerstellenstrom vom Magnetit auf das Eisen, der dort kondensiert und den Kontakt zwischen Wüstit und Metall abreißen läßt. Bei Phasenseparation erlischt die Autokatalyse, die Reduktion kommt lokal und zwischenzeitlich zum Stillstand. Damit ist das bis dato rätselhafte Minimum-Phänomen bei der Reduktion von Magnetit nach Bild 9 aufgeklärt.
- Welche Einsichten vermittelt diese dem sogenannten Praktiker esoterisch erscheinende Forschung für die metallurgische Prozeßtechnik?  
 Zunächst wird der Zukunftsvision einer alle Umweltprobleme lösenden Reduktionstechnik mit Wasserstoff ein herber Schlag versetzt: die ausgeprägte Reaktions-

hemmung durch das Reaktionsprodukt Wasserdampf setzt den Ausnutzungsgrad des Reduktionsmittels empfindlich herab und zwingt zu mehrstufigen Kaskadenanlagen mit angepaßter Gasaufbereitung. Weiterhin ist die erfreuliche Autokatalyse leider die Ursache von Stickingerscheinungen in Wirbelschichten. Anreduzierte Oxidpartikel übertragen das Metallwachstum bei Begegnung mit anderen Partikeln, so daß sie praktisch momentan agglomerieren. Die Wirbelschicht bricht zusammen, die Reduktion kommt weitgehend zum Stillstand. Dieser Effekt ist bei der Wasserstoffreduktion von Eisenerzen in der Wirbelschicht ein technologisches Problem, das dazu zwingt, den Prozeß unterhalb von  $620^{\circ}\text{C}$  zu betreiben. Schließlich ist noch von Bedeutung, daß die Morphologie des Porensystems durch die Reduktionsbedingungen gesteuert werden kann. Bild 10 vermittelt einen Blick in sorgsam gehütete Geheimnisse der Technik metallischer Katalysatoren.

### Strömung und Reaktion

- Nach heutiger Technik werden Stahlschmelzen überwiegend entgast nach dem Ruhrstahl-Heraeus (RH-)-Verfahren. Die Entgasung betrifft die Wasserstoffabsenkung und die Entkohlung unberuhigter Stahlschmelzen auf niedrigste Endwerte von rd. 1 ppm Wasserstoff, bzw. 10 ppm Kohlenstoff. Bild 11 zeigt das Schema einer RH-Anlage mit Schmelzenvorratspfanne bis rd. 400 t Fassungsge­wicht, das Vakuumgefäß mit zwei Tauchrüsseln, Bunkern für Desoxidations- und Legierungsstoffe sowie den Pumpsatz bestehend aus Dampfstrahlsaugern, Kondensatoren und Wasserringpumpen.
- Die Wirkungsweise des Verfahrens geht aus Bild 12 hervor, das gleichzeitig die Prinzipskizze des Wassermodells darstellt, an dem die Strömungsversuche durchgeführt wurden. Der in den Steigrüssel eingeleitete Liftgasstrom bewirkt einen Wasserumlaufstrom durch das Vakuumgefäß, in dem die Entgasung stattfindet. In verfahrenstechnischer Sicht handelt es sich um einen metallurgischen Schlaufenreaktor mit außen liegendem Umlauf. Die Raffinationsgeschwindigkeit wird von zwei Größen bestimmt: von dem Flüssigkeitsstrom durch das Vakuumgefäß und dem Stoffübergangskoeffizienten des Entgasungsvorgangs. Offensichtlich liegt hier ein Optimierungsproblem vor.

- Hinsichtlich der Umlaufströmung wurde im Anschluß an Vorarbeiten von Chernov u. a. ein physikalisches Modell entwickelt, das in umfangreichen Versuchen am Wassermodell verifiziert wurde. Die Physik sagt folgende Einflußgrößen auf die Umlaufströmung voraus: neben dem inneren Tauchrüsseldurchmesser sind dies der Liftgasstrom, die Blasensteighöhe im Ansaugrüssel sowie die Flüssigkeitshöhe im Vakuumgefäß. Das physikalische Modell hat keine Anpassparameter und kann deshalb auf beliebige Flüssigkeiten und beliebige Prozeßbedingungen unmittelbar angewendet werden. Im Falle von Stahlschmelzen gelten die Ergebnisse von Bild 13. Es sei darauf hingewiesen, daß die maximale ferrostatische Höhe rd. 1,4 m beträgt. Die Modellgüte geht unmittelbar aus dem Vergleich mit Meßdaten an einer technischen Anlage entsprechend Bild 14 hervor. Es zeigt sich, daß Liftgasströme oberhalb  $2 \text{ m}^3 (\text{STP}) \text{ min}^{-1}$  kaum noch zu einer Erhöhung des Umlaufstroms beitragen. Diese Erfahrung ist in die Betriebstechnik von RH-Anlagen eingegangen.
- Die Modellierung der Zweiphasenströmung im Steigrüssel ist ab initio auf Basis der Navier-Stoke's Gleichungen bisher nicht gelungen oder nicht in Angriff genommen worden. Dagegen liegen entsprechende dreidimensionale Rechnungen über die einphasig-homogene Einlauf- und Auslaufströmung an den Tauchrüsseln sowie für die großräumige Strömung in der Pfanne vor, wie das Beispiel von Bild 15 erkennen läßt. Unter Einbeziehung von Ansätzen über die „eddy diffusivity“ folgen auch zeitabhängige Konzentrationsverteilungen der Abbaukomponente über das Schmelzenvolumen.
- Physikalische Modelle haben keine Probleme in der Anwendung oder in der Übertragung. Anders ist die Situation bei Modellen, die nach Maßgaben der Ähnlichkeitstheorie entwickelt und genutzt werden. Hinsichtlich der Strömungssimulation ist Wasser eine gefällige Flüssigkeit, deren kinematische Viskosität der von Stahlschmelzen gleicht. Hinsichtlich des Modells ist der Maßstab 1 : 1 im Vergleich zur realen Anlage vorzusehen, wenn gleichzeitig das Reynolds- und das Froude-Kriterium erfüllt werden sollen. Dies ist eher eine Anmerkung als eine ausreichende Diskussion des vorliegenden Problems.

- Zurückkehrend zum eingangs erörterten Problem der angepaßten Optimierung von Umlaufstrom und Stoffübergang zeigt Bild 16 quantitative Zusammenhänge: Die Entwicklung der Betriebstechnik vom Zustandsfeld I über II in den Bereich III ist gekennzeichnet einerseits durch die Erhöhung des Liftgasstroms und damit des Umlaufstroms und andererseits durch die Verteilung des Liftgases auf zahlreiche, meist zwölf niveaugleiche Einleitstellen im Steigrüssel zur Unterstützung der Entgasung durch Erhöhung der Blasenanzahldichte.

### Prozesse und Betriebstechnik

- Metallurgische Prozesse sind häufig Batch- oder Chargenprozesse, sie sind in allen Phasen und Aspekten instationär. Ihre quantitative Modellierung ist deshalb schwierig, die bisherigen Ergebnisse weitgehend vorläufig. Die offensichtlichen Defizite werden sich im 2. Teil des nächsten Vortrages über den Reaktionsablauf im LD-Konverter (C. Chigwedu, J. Kempken, W. Puschke) sehr deutlich zeigen.  
Chargenprozesse der Sekundärmetallurgie sind natürlich ebenfalls instationär. Da sich die Stahlschmelzen-Raffination aber in der Regel auf nur ein Störelement -z.B. Schwefel- konzentriert, sind die Prozeßbedingungen vergleichsweise transparent. Auf diesem Gebiet wurden in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt. Im übernächsten Vortrag wird ein Beispiel vorgestellt (S. Pleier, W. Puschke: Simulation der Entzinkung von Stahlschmelzen unter technischem Vakuum).
- Kontinuierliche Prozesse sind bevorzugte Objekte der quantitativen Modellierung; dies gilt für die Chemie-Technik wie für die Metallurgie. Die unterdessen erarbeiteten Modelle können sich sehen lassen, z.B.
  - für das Bandsinterverfahren von Eisenerzen
  - für das Konti-Glühverfahren von Stahlband
  - für die elektrolytische Bandveredelung oder die Band-Feuerverzinkung und vor allem
  - für die Erstarrung und Kühlung bei den Stranggießverfahren.
- Stationär sind diese Prozesse insofern als der Produktionsstrom (z.B. in  $\text{t h}^{-1}$ ) konstant ist, falls eine Betriebsstörung nicht vorliegt. Lokal sind die Prozeßzustände



dann invariant, zeitlich sind sie dennoch – wie z.B. die Durcherstarrung – instationär.

- Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich auf das Stranggießen von Brammenformaten. In den 70er und 80er Jahren hat die metallurgische Forschung umfangreiche und aufwendige Kalt- und Heißmodellversuche sowie Messungen und Versuche im Produktionsbetrieb durchgeführt mit dem Ziel, auf der Basis dieser Ergebnisse quantitative Prozeßmodelle der Erstarrung und Abkühlung zu entwickeln. Nach adaptiver Justierung von Stellparametern werden derartige Modelle des „Thermal Tracking“ on-line zur Anlagensteuerung verwendet.
- Die Stranggießanlage ist eine Kristallisationsmaschine: Wärmetransport und Wärmeübergang spielen eine dominierende Rolle. Deshalb war es von vordringlichem Interesse, den Wärmeübergang an der rollengestützten und wasserbeaufschlagten Strangoberfläche zu quantifizieren. Aus Bild 17 gehen die unterschiedlichen, sich periodisch über die Stranglänge wiederholenden Kühlmechanismen
  - Wasserspritzkühlung zwischen den Rollen
  - Kühlung durch Ablaufwasser
  - Wärmeübergang durch Rollenkontakt
  - Wärmetransport durch Strahlungsowie der Verlauf der Strangoberflächentemperatur hervor. Die Oberflächentemperatur wird im Mittel auf einen konstanten, von der Stahlsorte abhängigen Wert gehalten, hier z.B. nach der Philosophie der „weichen Kühlung“ auf knapp 1000<sup>0</sup> C. Es folgt, daß der Wärmeübergang im Spritzwasserbereich oberhalb des Leidenfrostpunktes vonstatten geht. Die gesamte Wasserwirtschaft an der Stranggießanlage mit 120 Stützrollen ist auf die Einhaltung einer bestimmten und vorgegebenen Oberflächentemperatur eingestellt.
- Die quantitative Modellierung der Erstarrung und Kühlung über die Stranglänge und Strangdicke führt zu dem Temperaturverlaufsfeld von Bild 18, das für einen bestimmten Betriebsparametersatz gültig ist. Die periodischen Temperaturverläufe an der Strangoberfläche werden zum Stranginneren hin sehr bald gedämpft. Die Mitenerstarrung ist nach rd. 17,5 m Stranglänge erreicht. Aus den Temperatur/Zeit-

Kurven können lokale Abkühlgeschwindigkeiten abgeleitet werden. Es ist unmittelbar ersichtlich, daß sehr unterschiedliche Werte durchlaufen werden, infolgedessen ist sowohl das Erstarrungsgefüge als auch die Anzahldichte von Ausscheidungen, wie Carbide und Nitride, über die Strangdicke unterschiedlich.

- Die Stranggießmodelle verschiedener Unternehmen wurden 1991 in einem Fachausschuß des VDEh unter Vorgabe einheitlicher Betriebsparameter geprüft und miteinander verglichen. Die Ergebnisse waren nicht identisch - das war auch nicht zu erwarten - sie stimmten aber doch in erstaunlichem Maße überein. Der kritische Vergleich hat auf die weitere Entwicklung der Modelle eine durchaus positiv stimulierende Wirkung ausgeübt.
- Unterdessen hat sich der Forschungsschwerpunkt längst auf Komplizierteres verschoben. Aktuell sind heute instationäre Übergangszustände, die sich meist als Folge von Betriebsstörungen ergeben. Die Modellierung derartiger Vorgänge erfordert ein Mehrfaches an detaillierter Prozeßkenntnis wie an mathematischem Aufwand. Bild 19 zeigt ein Beispiel, in dem die Form und die Lage der Durcherstarrung bei Reduzierung der Gießgeschwindigkeit und nach Rückkehr auf den vorherigen Zustand dargestellt ist. Diese Information ist von besonderer Bedeutung für das Konzept der adaptiven „Soft-Reduction“ als einer Maßnahme zur Verbesserung der Innenqualität von Stranggußbrammen.
- Normalerweise sind die Strömungsmuster in der Stranggießkokille stationär. Zu deren Untersuchung wurde ein Wassermodell der Kokille im Maßstab 1 : 1 entsprechend Bild 20 gebaut. Es handelt sich hierbei um die Kokille des „Jumbo-Casters“ der damaligen Hoesch Stahl AG in Dortmund mit den Dimensionen 2,76mx0,22m, Bauhöhe 1,8 m. Bei dieser Anlage waren die Strömungen im Meniscus beim stationären Gießen von besonderem Interesse. Dabei galt es Betriebsbedingungen herauszufinden, die dort zu einer beruhigten Strömung vom Tauchrohrport zur Kokillenschmalseite führen. Die Messungen wurden mit einem traversierenden Anemometer-Schlitten vorgenommen, der zur Ermittlung eines Kokillen-Strömungsmusters 1350 Positionen ansteuert. Bild 21 zeigt ein Beispiel für eine akzeptable Strömungsbildung. Ohne auf zahlreiche Details einzugehen, sei hier mitgeteilt, daß



das Strömungsfeld bei vorgegebener Kokillen- und Tauchrohr-Geometrie von einem Parameter-Tripel abhängig ist:

- von der Gießgeschwindigkeit
- von der Tauchrohr-Eintauchtiefe (vom Kokillenfüllstand)
- vom Argonstrom durch das Tauchrohr.

Alle drei Größen müssen unter betriebstechnischer Kontrolle sein, um die Kokillenströmung sicher zu beherrschen.

- Auch in diesem Fall hat sich der Schwerpunkt der gegenwärtigen Forschung und Entwicklung verschoben: Von größtem Interesse sind jetzt die Folgen einer betriebsbedingten Änderung der Gießgeschwindigkeit auf Fluktuationen der Schmelzenoberfläche in der Kokille, die Ursache sein können für einen unzureichenden Reinheitsgrad der vergossenen Brammen. Bild 22 zeigt Ergebnisse umfangreicher Messungen nach folgendem Störungsmuster:

- Stationäre Gießgeschwindigkeit  $0,9 \text{ m min}^{-1}$
- Erhöhung der Gießgeschwindigkeit auf  $1,1 \text{ m min}^{-1}$
- Einhaltung einer bestimmten Verzögerungszeit
- Weitere Erhöhung der Gießgeschwindigkeit auf  $1,3 \text{ m min}^{-1}$ .

Das Zustandsfeld der Fluktuationsintensitäten zeigt: Bei einer Verzögerungszeit von knapp einer halben Minute bauen sich nach einer weiteren dreiviertel Minute besonders starke Fluktuationen im Gießspiegel auf. Die genaue Ursache dieser resonanzartigen Störantwort ist noch nicht klar. Aus den bisherigen Meßergebnissen lassen sich aber bereits jetzt betriebstechnische Strategien zu deren Vermeidung entwickeln.

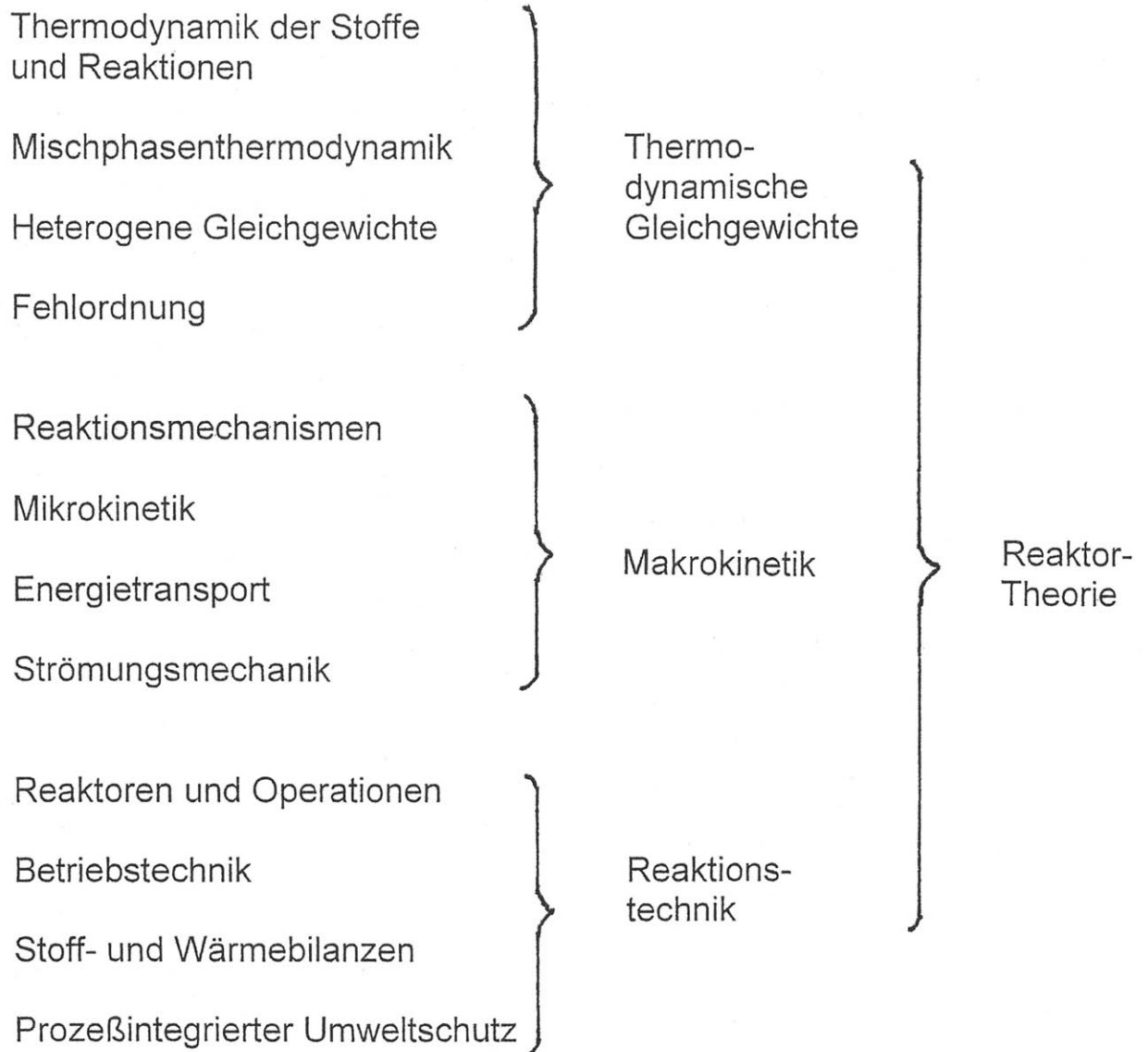
#### Anmerkungen und Schlußfolgerungen

- Methoden, Probleme und Ziele der Metallurgischen Prozeßtechnik: es ist offenbar, daß sich der Autor mit dem Thema übernommen hat. Dieses fazettenreiche Thema kann nicht in 40 Minuten fachgerecht abgehandelt werden. So bleibt nur zu hoffen, daß die sehr persönliche, durch eigene Erfahrung eingefärbte Darstellung in einigen Details die Methoden, die Probleme und die Ziele zumindest bruchstückhaft erkennen läßt.

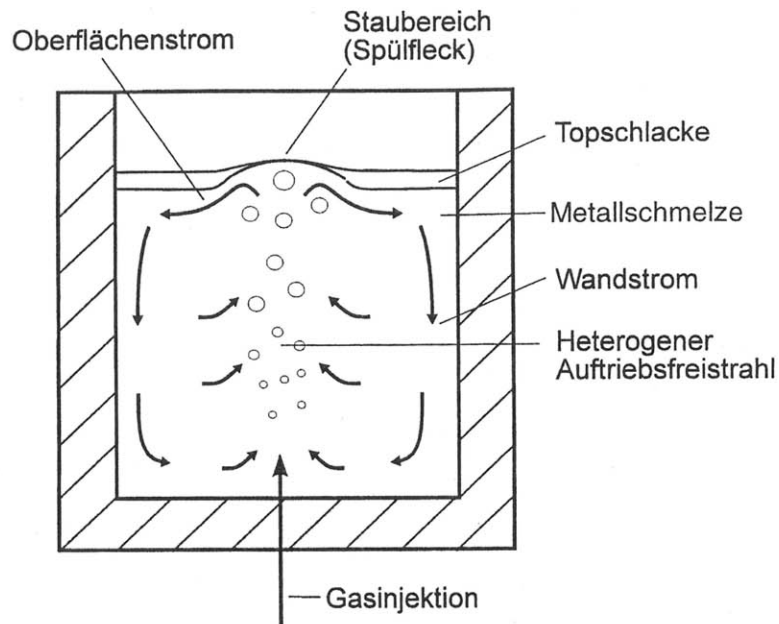
- Ohne Frage hat die Metallurgische Prozeßtechnik einen hohen Stand erreicht. Voraussetzung für diesen Erfolg war und ist die zielgerichtete Kombination unterschiedlicher Wissenschaften. Interdisziplinär und praxisorientiert war die Metallurgie von Anfang an; daß es so bleibt, liegt in der Natur der Sache.
- Trotz der offensichtlich positiven Bilanz ist aber nicht zu übersehen, daß keine der metallurgischen Hauptgebiete als wissenschaftlich „abgegrast“ gelten kann: dies gilt z.B.
  - für die Thermodynamik der Schlacken als nichtideale, konzentrierte Mischphasen
  - für Reaktionsmechanismen, die insbesondere bei niedrigen Temperaturen verwickelter sind, als bisher angenommen
  - für Mehrphasenströmungen, denen in der Metallurgie eine besondere Bedeutung zukommt.
- Die Metallurgische Prozeßtechnik ist heute herausgefordert
  - durch das „No Waste“-Programm, das auf die restlose Aufarbeitung aller Nebenprodukte und Reststoffe abzielt
  - durch das Konzept „Prozeßintegrierter Umweltschutz“, das die gegenwärtige Anlagen- und Prozeßtechnik wesentlich verändern wird.
- Zur Zeit aktuell ist die Adaptation neuartiger Methoden der Mathematik: Die Einbeziehung der Fuzzy Logic, der neuronalen Netze und der Mustererkennung vor allem bei der Entwicklung von Expertensystemen. Die Überflutung mit Meßinformationen erfordert intelligente Methoden der Datenkompression, um metallurgische Prozesse auf verlässlicher Basis hinsichtlich Durchsatz und Produktqualität zu steuern.
- Positiv eingefärbte Rückblicke, Einblicke, Ausblicke können beliebig vermehrt werden; haben die Bedenkenträger gar keine Chance?  
 Sie seien zu Gehör gebracht:
  - Es fällt auf, daß sich die metallurgische Forschung zunehmend von der Physikalischen Chemie als ihrer bisher ergiebigsten Quelle zunehmend abkoppelt. Indi-

kativ hierfür ist der klägliche Zustand der Forschung auf dem Gebiet der Reduktionsprozesse.

- Es fällt auf, daß auf dem Gebiet der Strömungstechnik kommerzielle Software Codes die Oberhand gewonnen haben, ohne daß die Anwender deren inhärente Limitierungen wahrnehmen und offenlegen.
  - Es fällt auf, daß längst bekannte Zusammenhänge in neuen Forschungsprogrammen erneut mit mäßigem Erkenntniszugewinn abgearbeitet werden. Offensichtlich liegt hier bereits ein Überlieferungsbruch vor. Wenn dem so ist, stellt sich die Frage, wie denn und von wem neue Erkenntnisse vor Ort nutzbar gemacht werden sollen. „Haben sich Industrie und Hochschulen zu Beginn des 21. Jahrhunderts richtig aufgestellt“? Diese interessante Fragestellung bedarf m.E. einer Nachdiskussion.
  - Es fällt nicht nur auf, es ist ein Faktum: die Stahlbranche Deutschlands hat die F & E-Kapazitäten auf den Sektor der Produktverarbeitung konzentriert, die F & E-Kapazitäten im metallurgischen Primärbereich rigoros eingeschränkt. Schlägt diese veränderte Situation im Anlagenbau, der auf die Innovationen der Stahlindustrie angewiesen ist, bereits durch? Verschieben sich gegenwärtig Innovationen und Fortschritte in der Metallurgischen Prozeßtechnik in andere Länder, die nicht in Europa liegen?
- Wir am Institut für Metallurgie der TU Clausthal haben Gegenfeuer gelegt, es bleibt nur zu wünschen, daß es auch auffällt und wahrgenommen wird.



## **Gliederung der Metallurgischen Prozeßtechnik**



I Stoffbilanz für den Stoff i zu Prozeßende

$$m_i = m_{i,Me} + m_{i,Schl} = \%[i] \cdot \frac{m_{Me}}{100} + \%(i) \cdot \frac{m_{Schl}}{100}$$

$$100 \cdot \frac{m_i}{\%[i]} = m_{Me} + \frac{\%(i)}{\%[i]} \cdot m_{Schl}$$

II Für den Stoff i ist thermodynamisches Verteilungsgleichgewicht zwischen Schmelze und Schlacke eingestellt

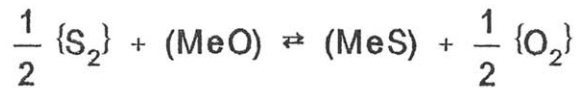
$$K = \frac{\%(i)}{\%[i]} \quad \text{Verteilungskonstante für den Stoff i (W. Nernst)}$$

III 
$$100 \cdot \frac{m_i}{\%[i]} = m_{Me} + K \cdot m_{Schl}$$

$$\%[i] = \frac{\frac{m_i}{m_{Me}} \cdot 100}{1 + K \cdot \frac{m_{Schl}}{m_{Me}}}$$

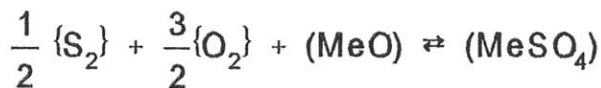
Bestmögliches Prozeßergebnis bei der Raffination von Metallschmelzen mit Topschlacken in einem Pfannenreaktor

## Sulfidkapazität



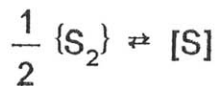
$$\frac{a_{(MeO)}}{f_{(MeS)}} \cdot \frac{M_{MeS}}{M_S} \cdot K_1 = \left( S \right) \cdot \left( \frac{p_{O_2}}{p_{S_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \equiv C_{\text{Sulfid}}$$

## Sulfatkapazität



$$\frac{a_{(MeO)}}{f_{(MeSO_4)}} \cdot \frac{M_{MeSO_4}}{M_S} \cdot K_3 = \frac{(S)}{p_{S_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{3/2}} \equiv C_{\text{Sulfat}}$$

## Lösungsgleichgewicht von Schwefel in der Metallschmelze

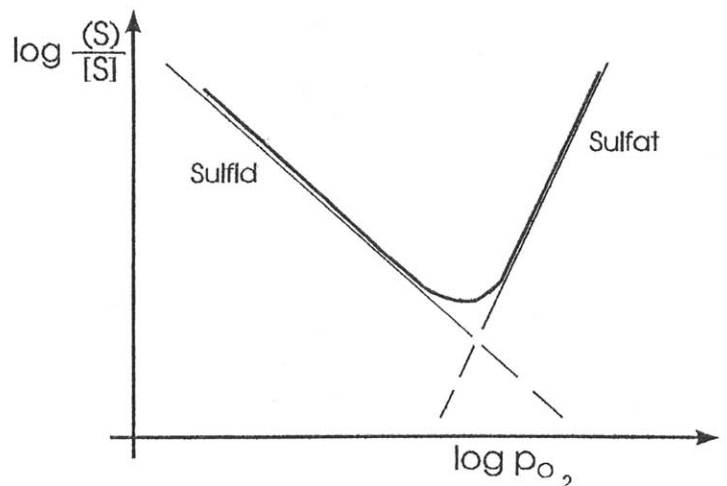


$$[S] = K_2 \cdot \frac{p_{S_2}^{1/2}}{f_{[S]}}$$

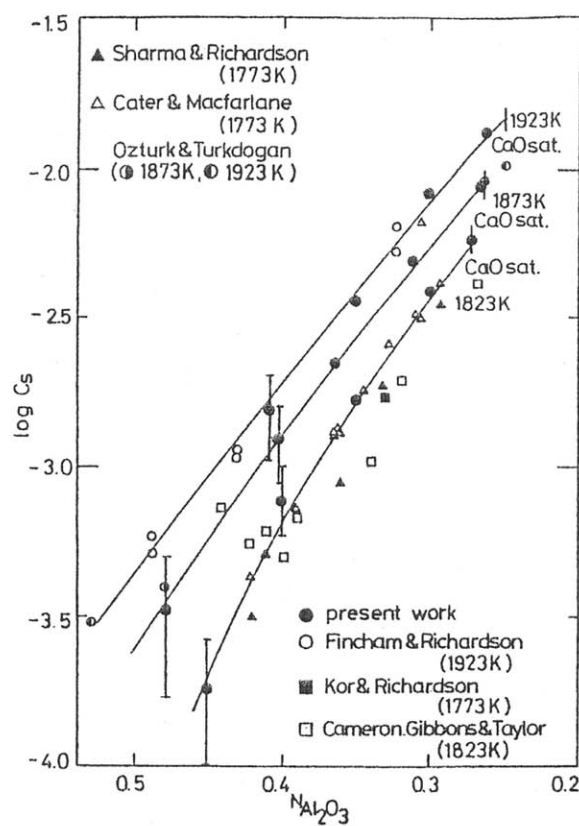
## Verteilungsgleichgewichte unter reduzierenden und oxidierenden Prozeßbedingungen

$$\frac{(S)}{[S]} = \frac{f_{[S]}}{K_2} \cdot C_{\text{Sulfid}} \cdot p_{O_2}^{-1/2}$$

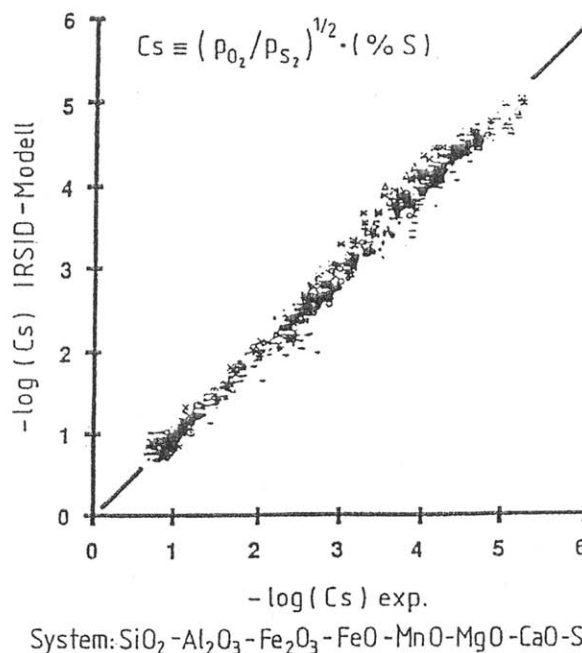
$$\frac{(S)}{[S]} = \frac{f_{[S]}}{K_2} \cdot C_{\text{Sulfat}} \cdot p_{O_2}^{3/2}$$



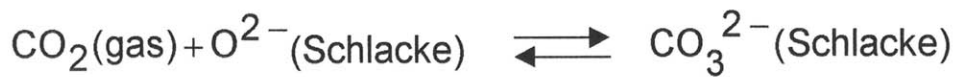
Entschwefelung von Metallschmelzen bis zum thermodynamischen Gleichgewicht



Sulphide capacities of  $CaO-Al_2O_3$  slag  
(Hino, M.; Kitagawa, S.; Ban-Ya, S.: ISIJ Int., 33 (1993) Nr.1, S.36/42)



Vergleich zwischen Experimentalwerten der Sulfidkapazität und Werten berechnet nach dem IRSID - Modell (nach Gaye u.a.)  
(Pluschkell, W.: Stahl u. Eisen 110 (1990), Nr. 5, S. 61/70)



$$p_{\text{CO}_2} \cdot K = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{O}^{2-}}}$$

$$\Rightarrow T = \text{const} \quad ; \quad p_{\text{CO}_2} = \text{const}$$

$\Rightarrow$  Variable Schlackenzusammensetzung

$\Rightarrow$  \* Referenzschlacke

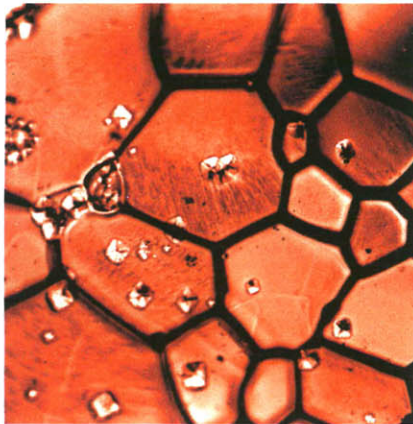
$$B_{\text{Carb}} \equiv \frac{a_{\text{O}^{2-}}}{(a_{\text{O}^{2-}})^*} = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}}{(a_{\text{CO}_3^{2-}})^*} = \frac{f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot (\text{CO}_3^{2-})}{(f_{\text{CO}_3^{2-}})^* \cdot (\text{CO}_3^{2-})^*}$$

Problem : Ist der Term  $f_{\text{CO}_3^{2-}} / (f_{\text{CO}_3^{2-}})^* = \text{constant} ?$

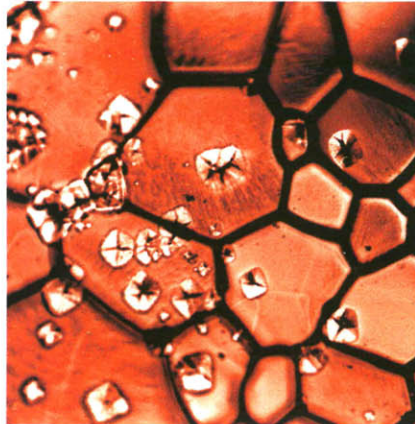
### Basizität von Schlacken

(Wagner, C.: Met. Trans. AIME 6B (1975), pp 405/409)

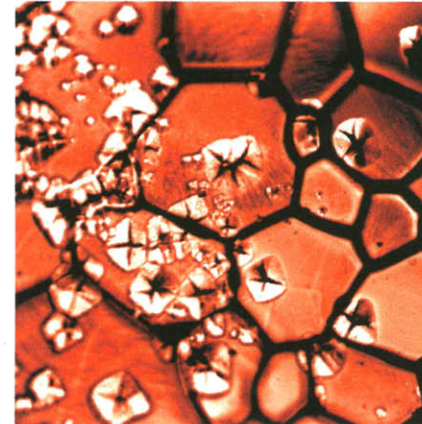





1`35"

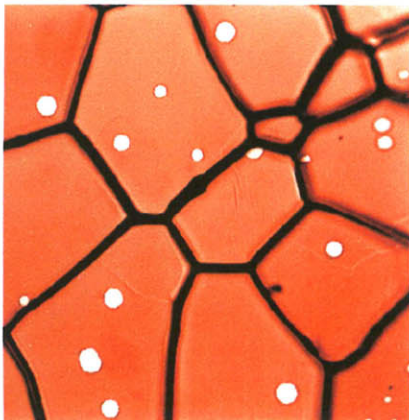


2`20"



3`7"

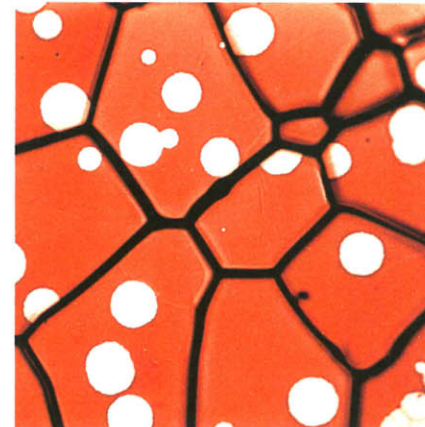
370 °C  
 $p_{H_2} = 991 \text{ mbar}$   
 50  $\mu\text{m}$   





4`30"



6`30"

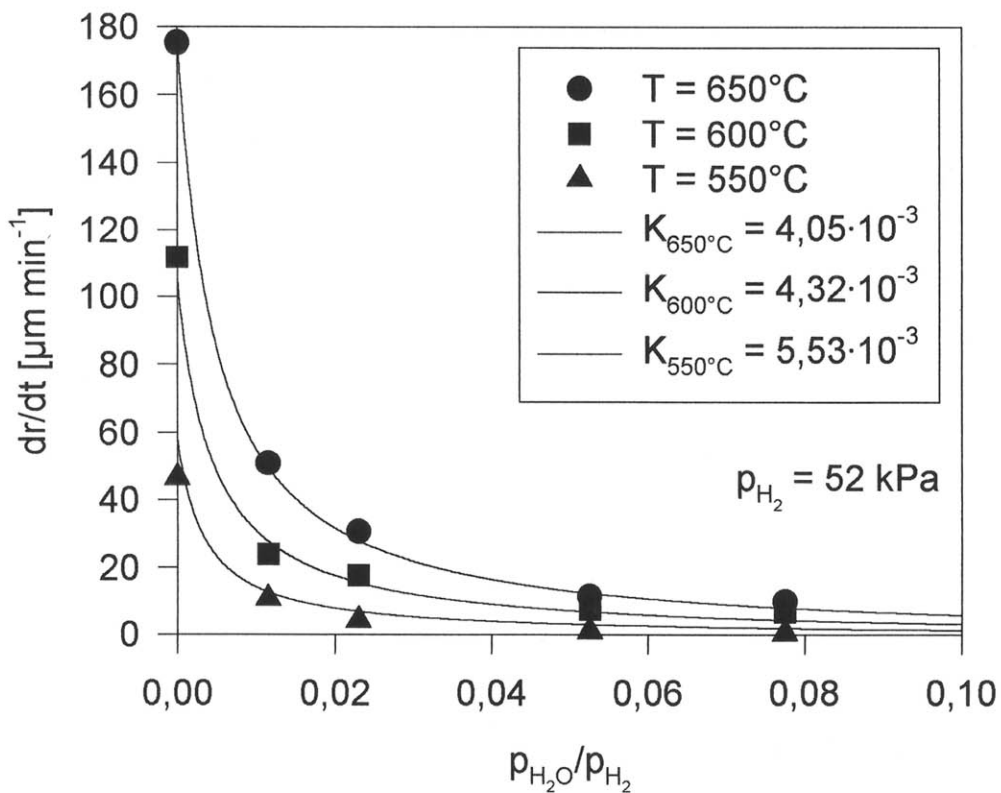
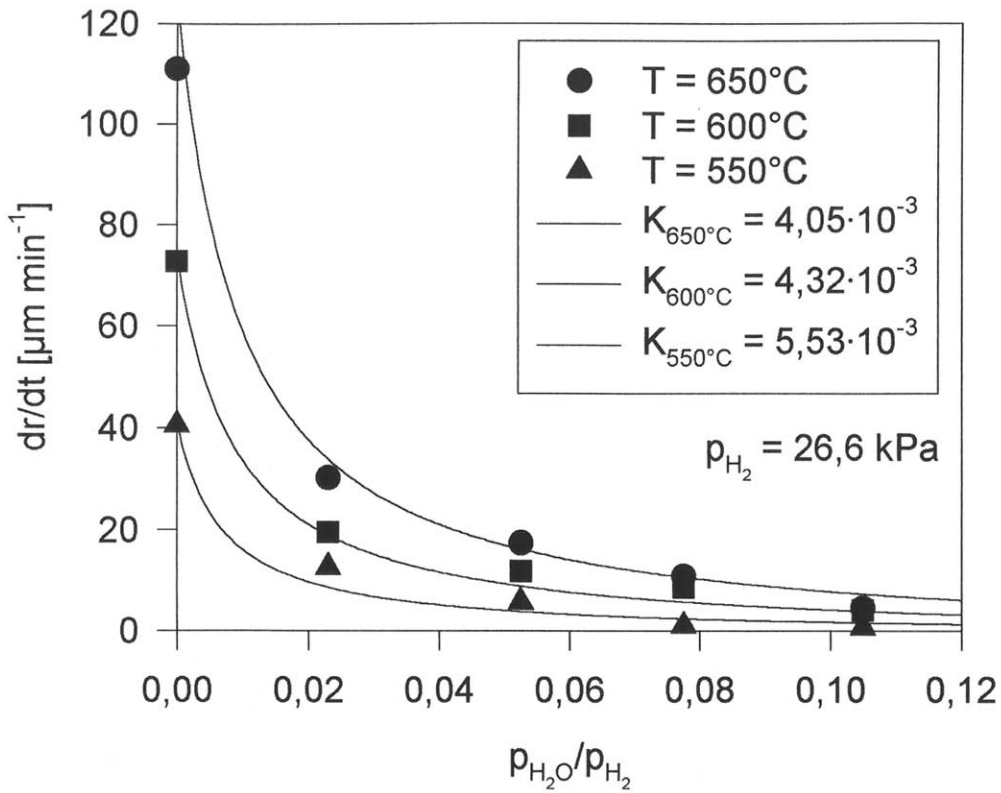


8`30"

400 °C  
 $p_{H_2} = 130 \text{ mbar}$   
 $p_{N_2} = 843 \text{ mbar}$   
 50  $\mu\text{m}$   


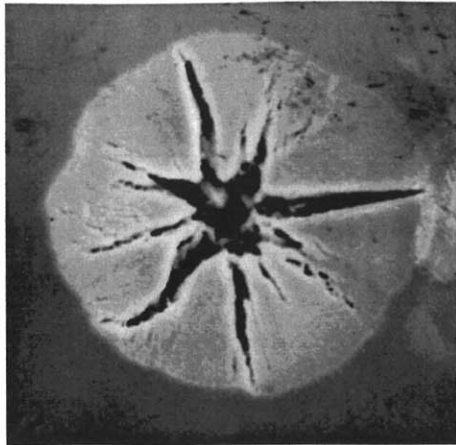
### Wachstum von Nickel auf Nickeloxid

(Pluschkell, W.; Sarma, B.V.S.: Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974) Nr. 1, S. 23/31)

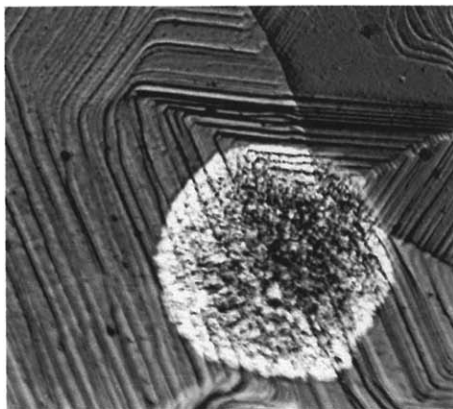


Effect of water vapour on the growth  
rate of iron on magnetite

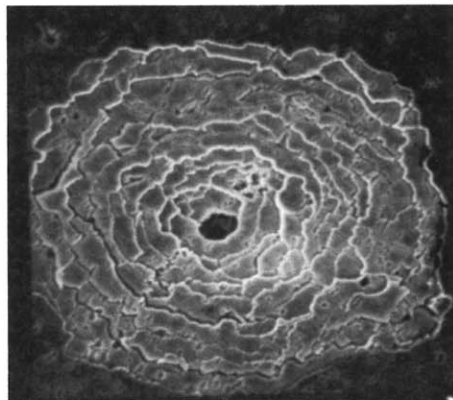
(Schulz, M.: Diss. TU Clausthal, August 1996)



484 °C  
 $p_{\text{H}_2} = 130 \text{ mbar}$   
 $p_{\text{N}_2} = 851 \text{ mbar}$   
 50 μm

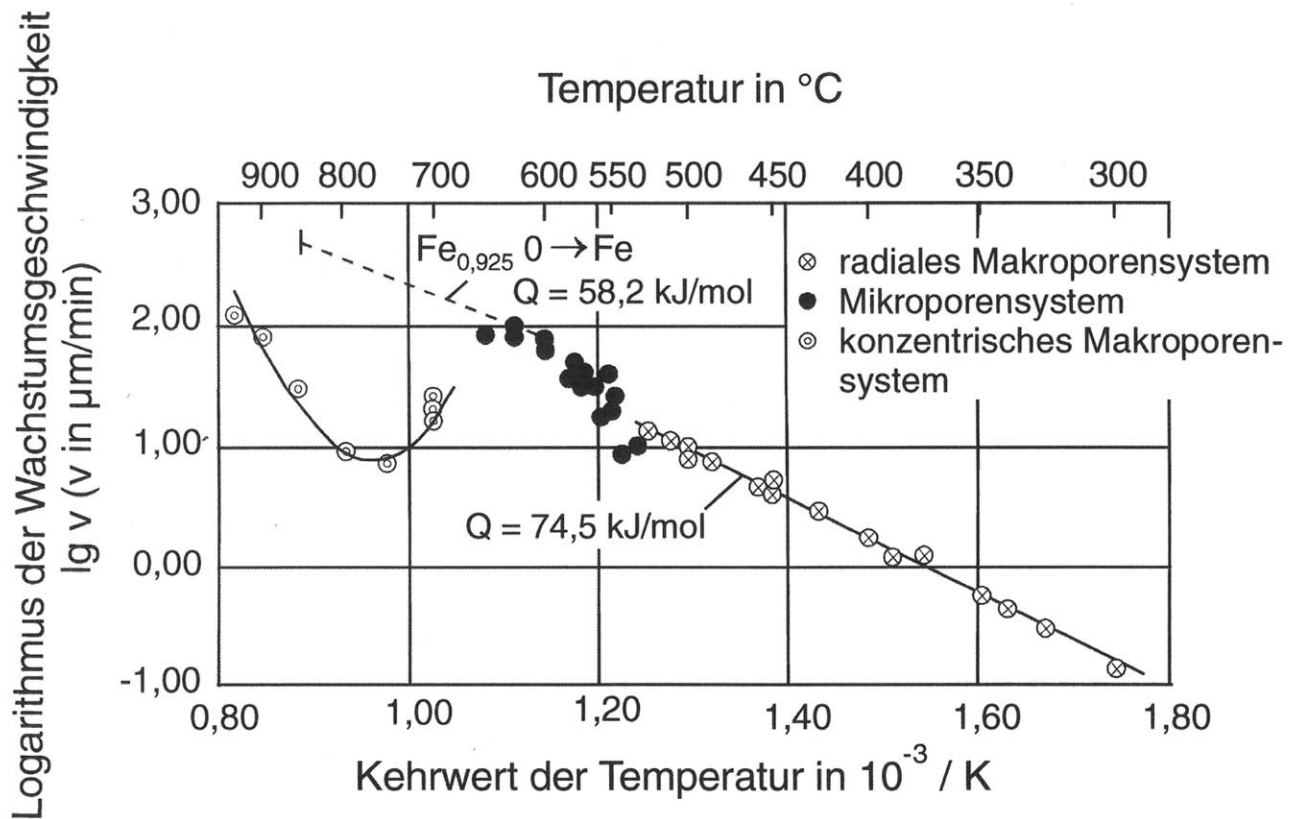


580 °C  
 $p_{\text{H}_2} = 130 \text{ mbar}$   
 $p_{\text{N}_2} = 845 \text{ mbar}$   
 50 μm



750 °C  
 $p_{\text{H}_2} = 130 \text{ mbar}$   
 $p_{\text{N}_2} = 845 \text{ mbar}$   
 50 μm

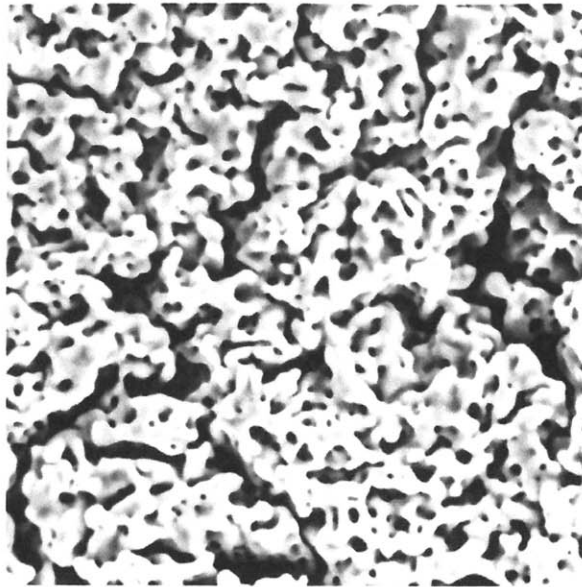
**Morphologie von Eisenpartikeln auf Magnetit**  
 (Pluschkell, W.; Sarma, B.V.S.: Arch. Eisenhüttenwes. 44 (1973) Nr. 3, S. 161/66)



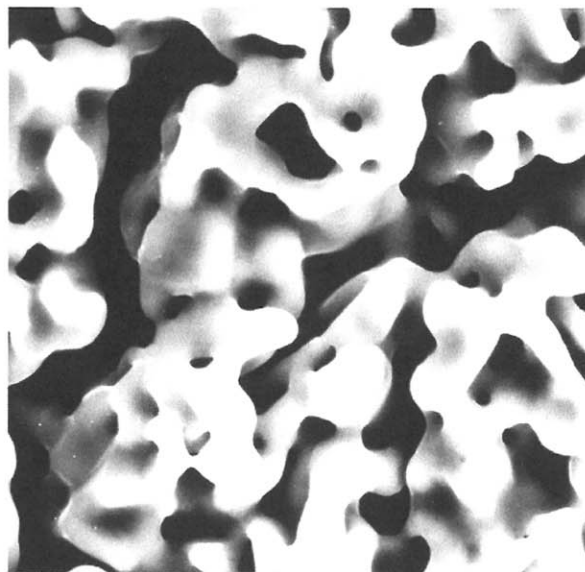
### Wachstumsgeschwindigkeit von Eisen auf Magnetit

$p_{\text{H}_2} = 130 \text{ mbar}$ , Rest Stickstoff

(Pluschkell, W.; Sarma, B.V.S.: Archiv Eisenhüttenwes. 44 (1973) Nr. 3, S. 161/66)



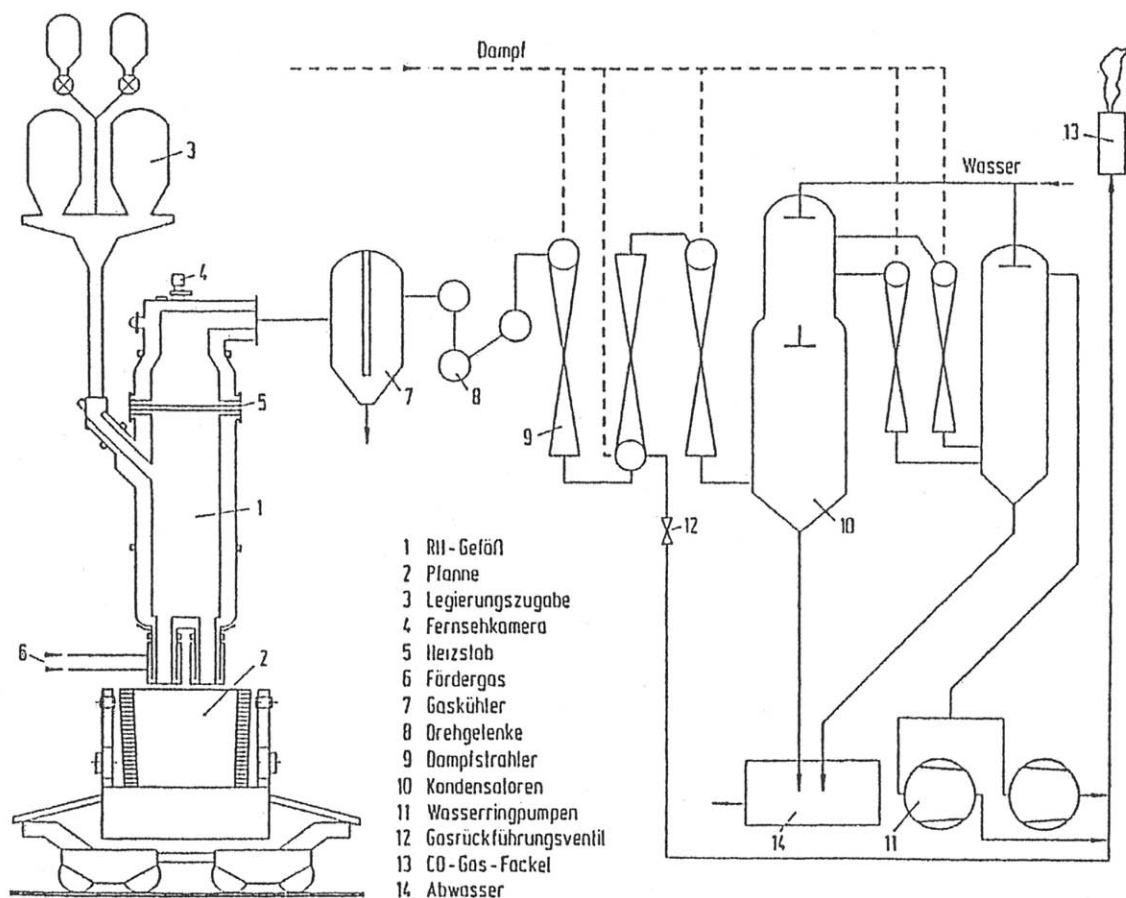
2 μ



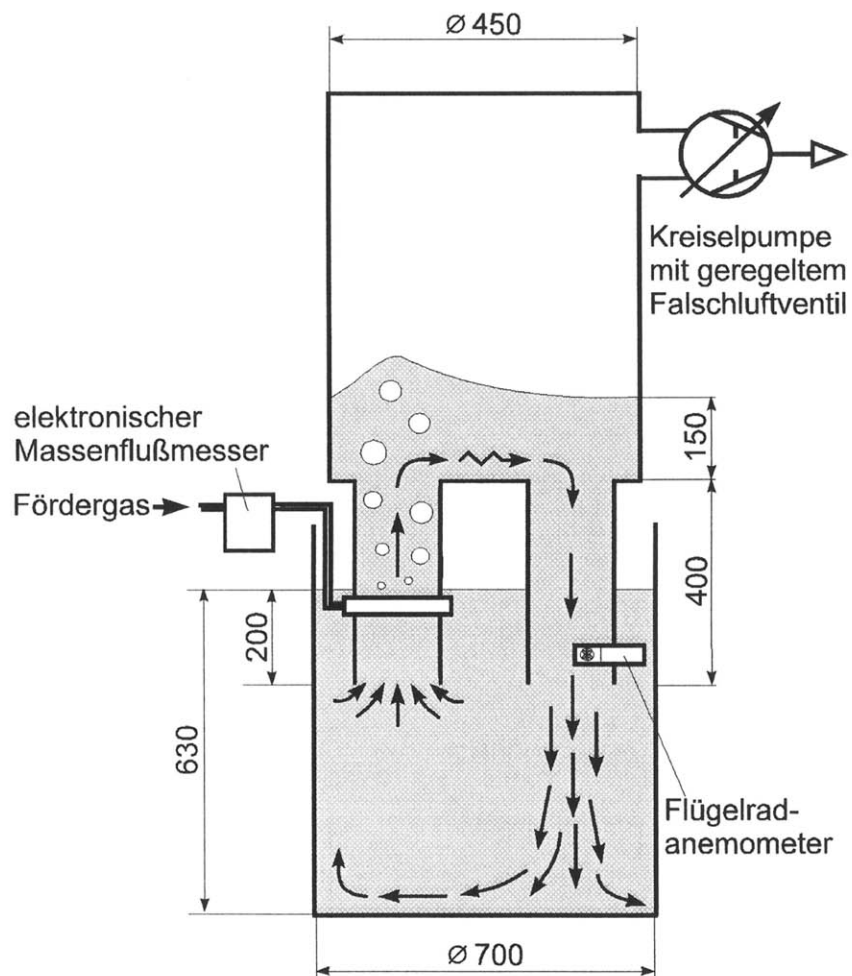
10 μ

800 °C  
 $p_{H_2} = 200 \text{ mbar}$   
Rest  $N_2$

Porensystem in reduziertem Eisen auf Magnetit  
(Pluschkell, W.: 4 Kolloquium Mikroanalyse und Mikromorphologie, Bremen, April 1971)



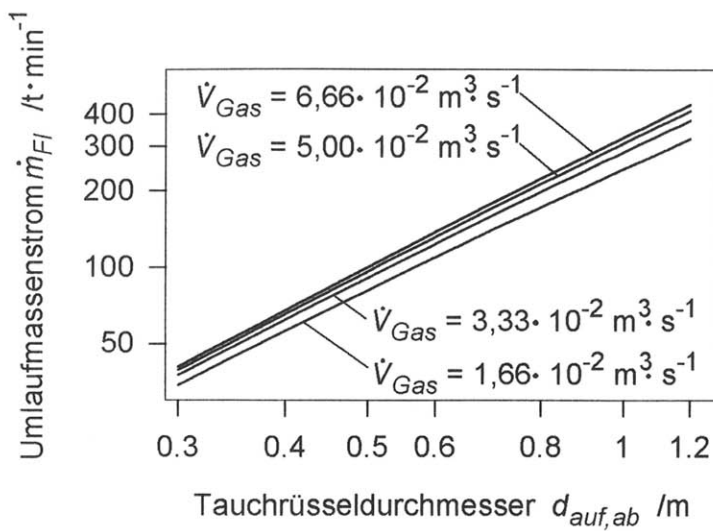
Schematische Darstellung der RH-Anlage Beeckerwerth  
 (Haastert, H. P.: Stahl u. Eisen 111 (1991) Nr. 3, S. 103/109)



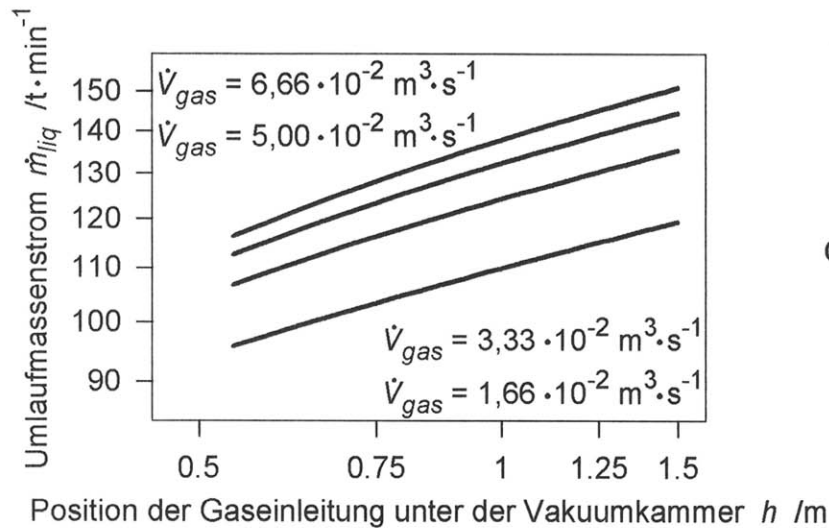
## Wassermmodell einer RH-Anlage

(Ahrenhold, F.; Pluschkell, W.: Sanninject VII, Luleå, Juni 1995)

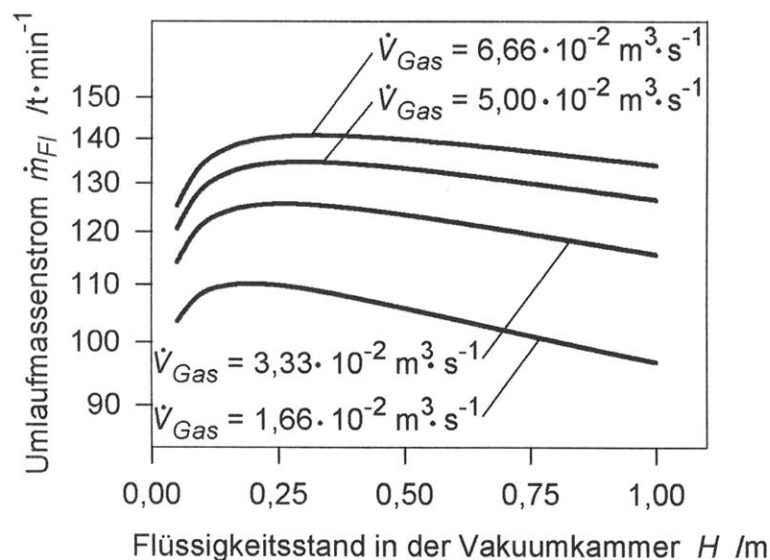




h = 1,2 m  
H = 0,15 m



H = 0,15 m  
 $d_{auf} = d_{ab} = 0,6 \text{ m}$

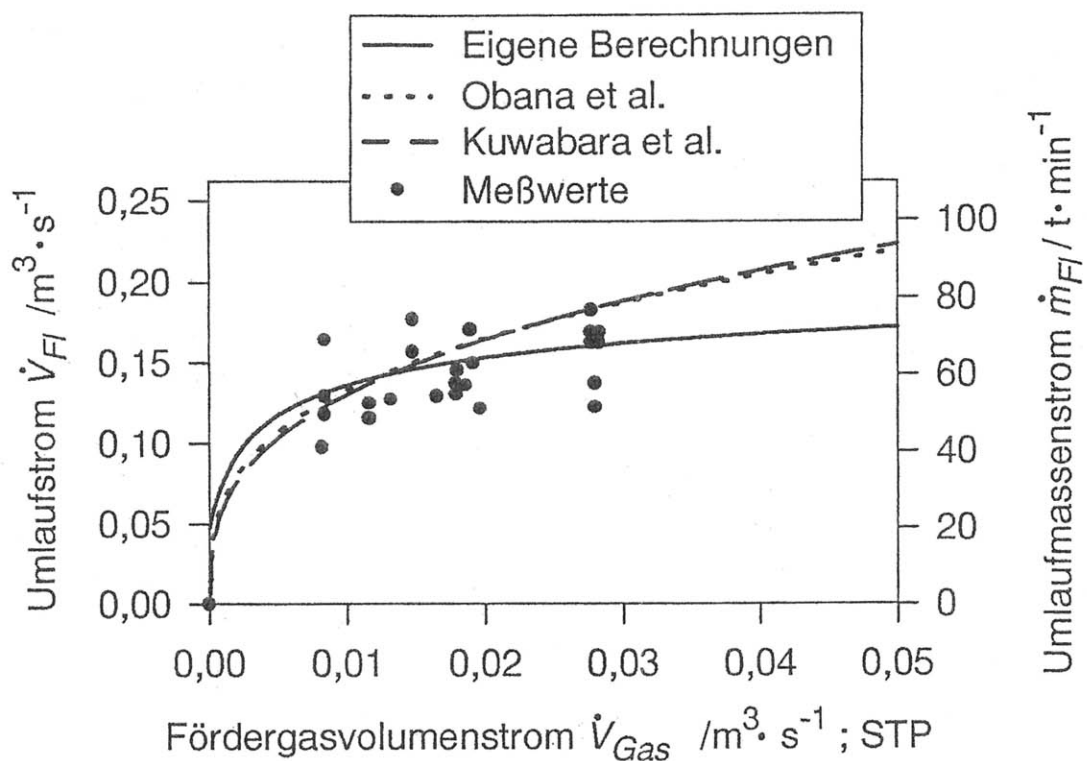


h = 1,0 m  
 $d_{auf} = d_{ab} = 0,6 \text{ m}$

$P_{Vak} \cong 1 \text{ mbar}$

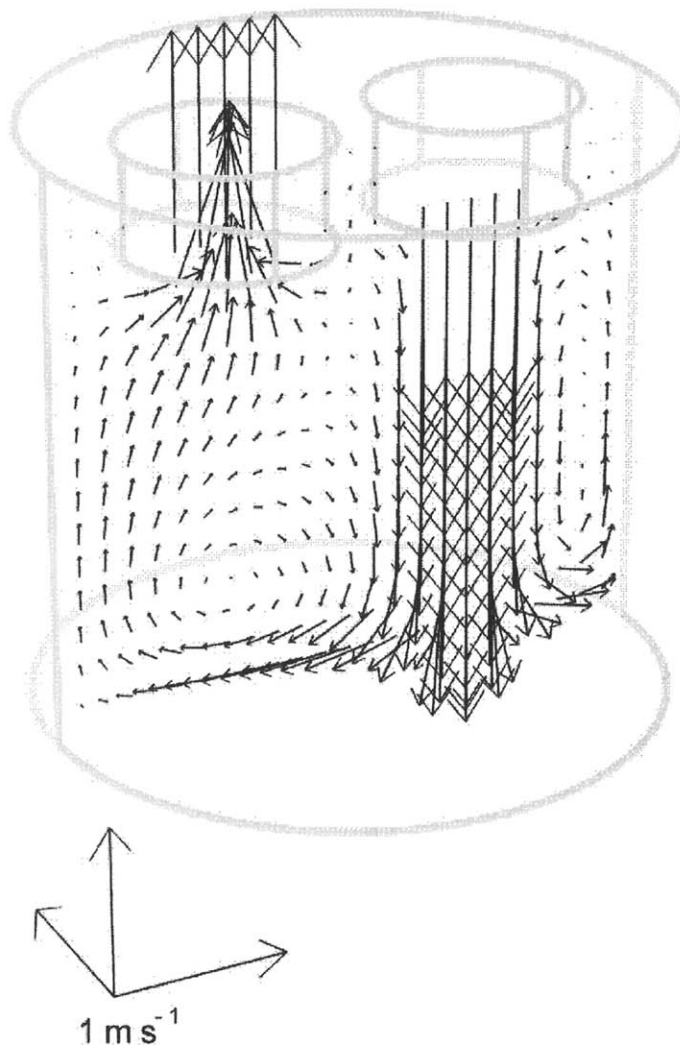
**Einflußgrößen auf den Umlaufstrom der Stahlschmelze**  
(Ahrenhold, F.; Pluschkell, W.: Sanninject VII, Luleå, Juni 1995)



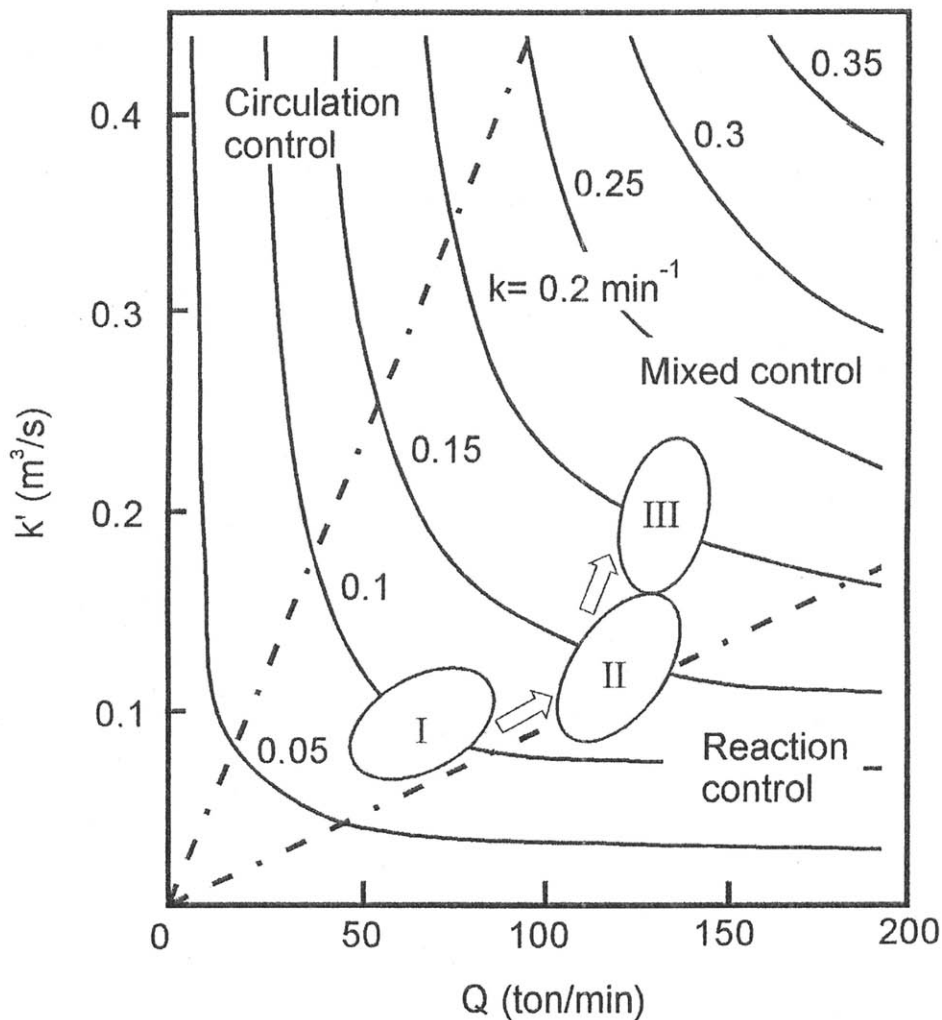
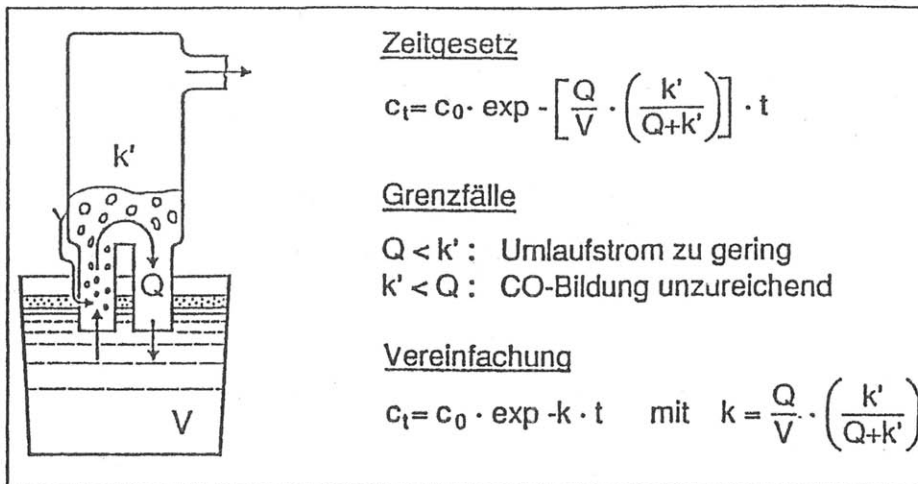


Tauchrüsseldurchmesser	$d_{auf} = d_{ab} =$	0,4 m
Position der Fördergaseinleitung	$h =$	1,2 m
Schmelzenhöhe im Vakuumgefäß	$H =$	0,15 m
Vakuumgefäßdruck	$P_{Vak} =$	66,5 Pa

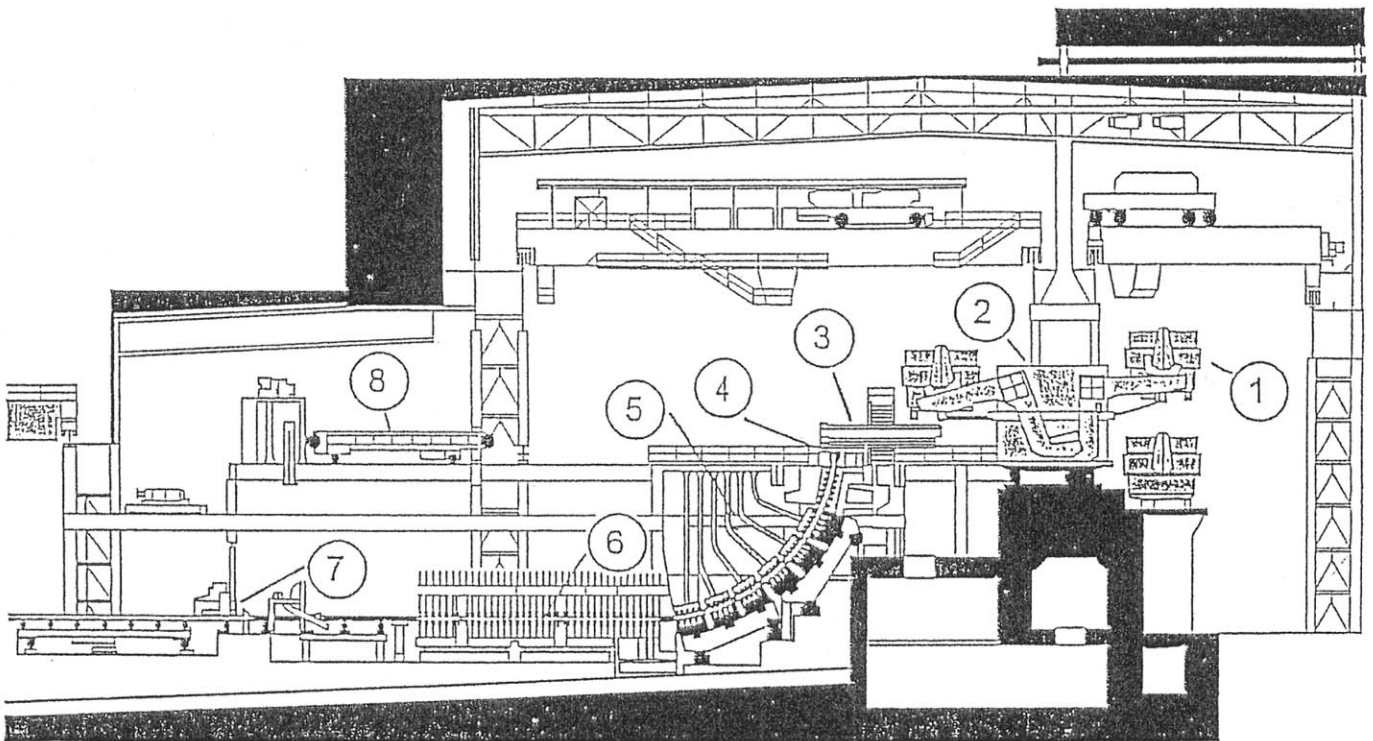
**Schmelzenumlauf in einer RH-Anlage**  
**Vergleich von Betriebsdaten mit Modellrechnungen**  
 (Ahrenhold, F.; Pluschkell, W.: steel res. 69 (1998) No. 2, p. 54/59)



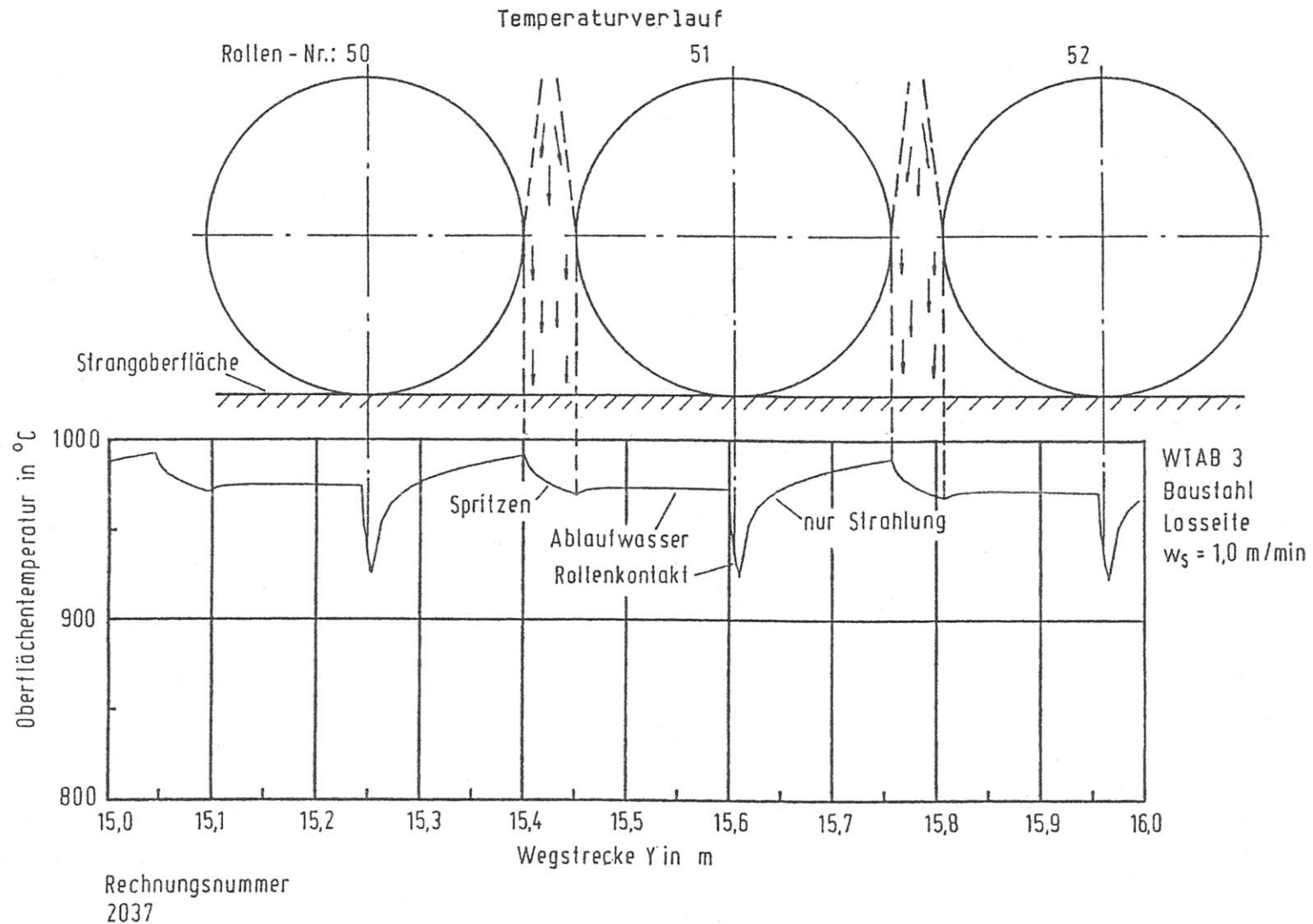
**RH-Prozeß: Makroskopische Strömung in der  
Gießpfanne nach Modellrechnungen**  
(Ahrenhold, F.; Pluschkell, W.: steel res. 70 (1999) No. 8+9, p. 314/18)



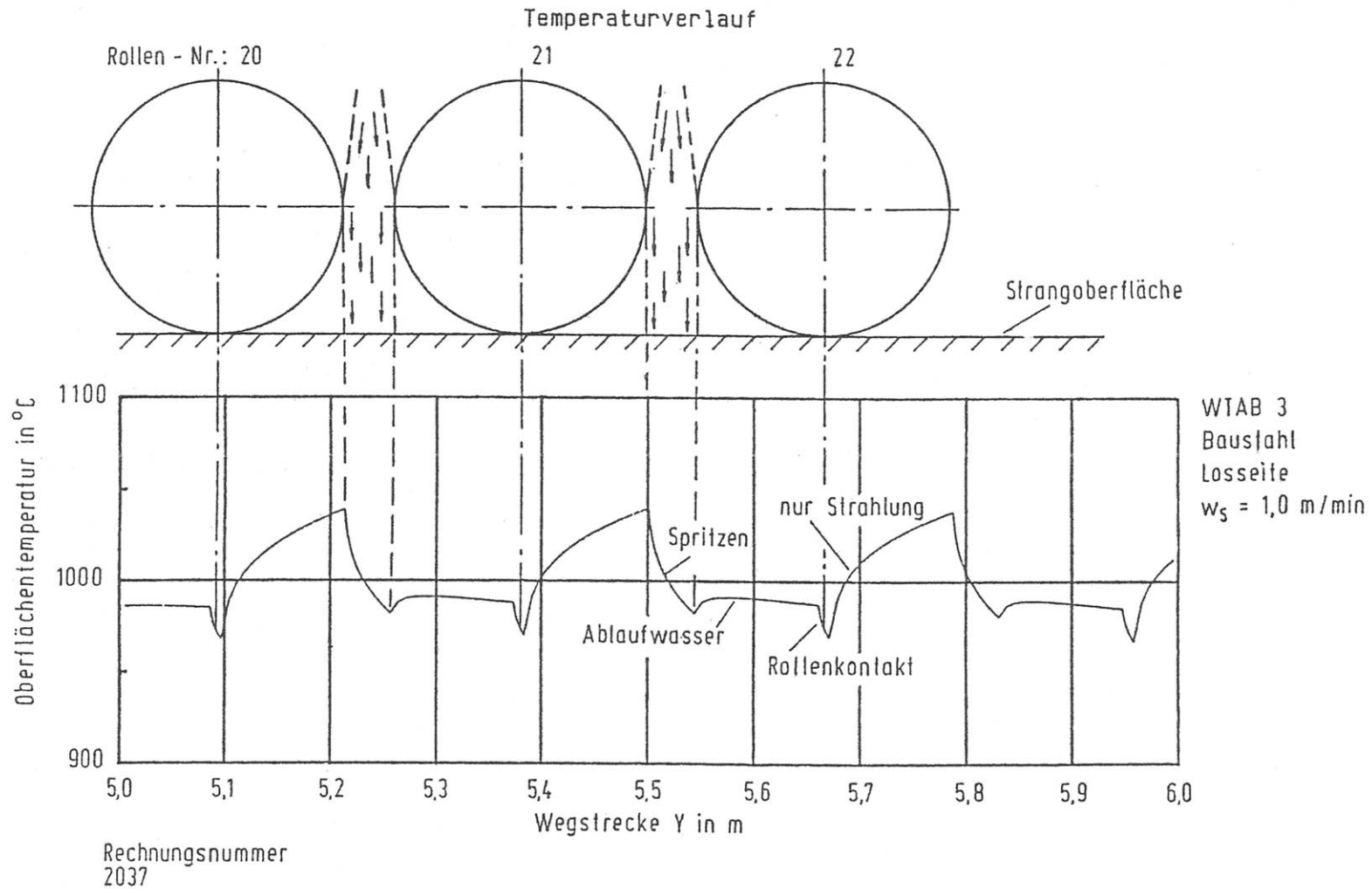
**Effect of circulation flow rate and volumetric mass transfer coefficient on the overall reaction rate constant**  
 (Kakihara, S.; Sudo, F.; Fujii, T.: Oxygen Steelmaking Conf. Straßburg, Juni 1984)



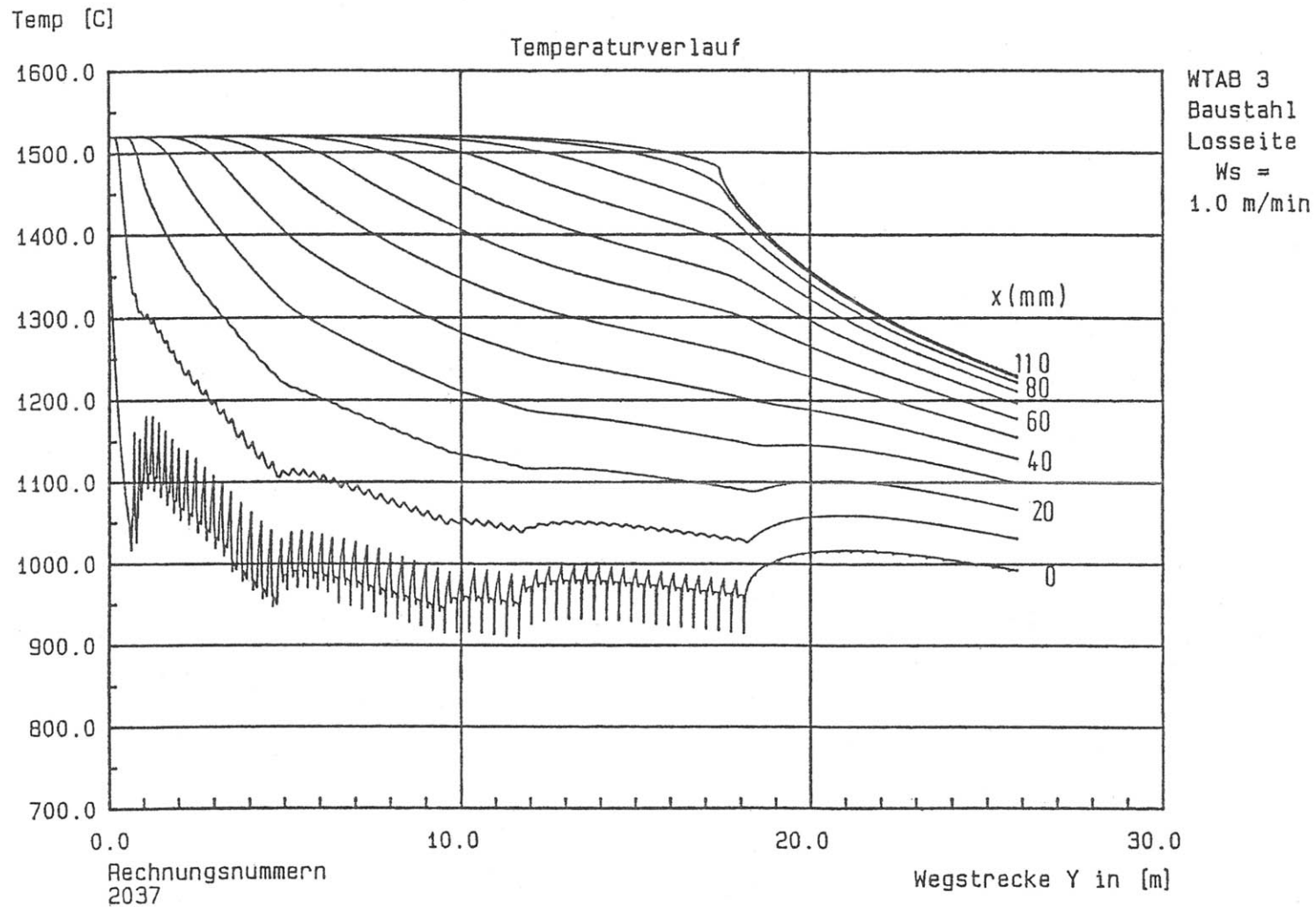
Schema einer Brammenstranggießanlage



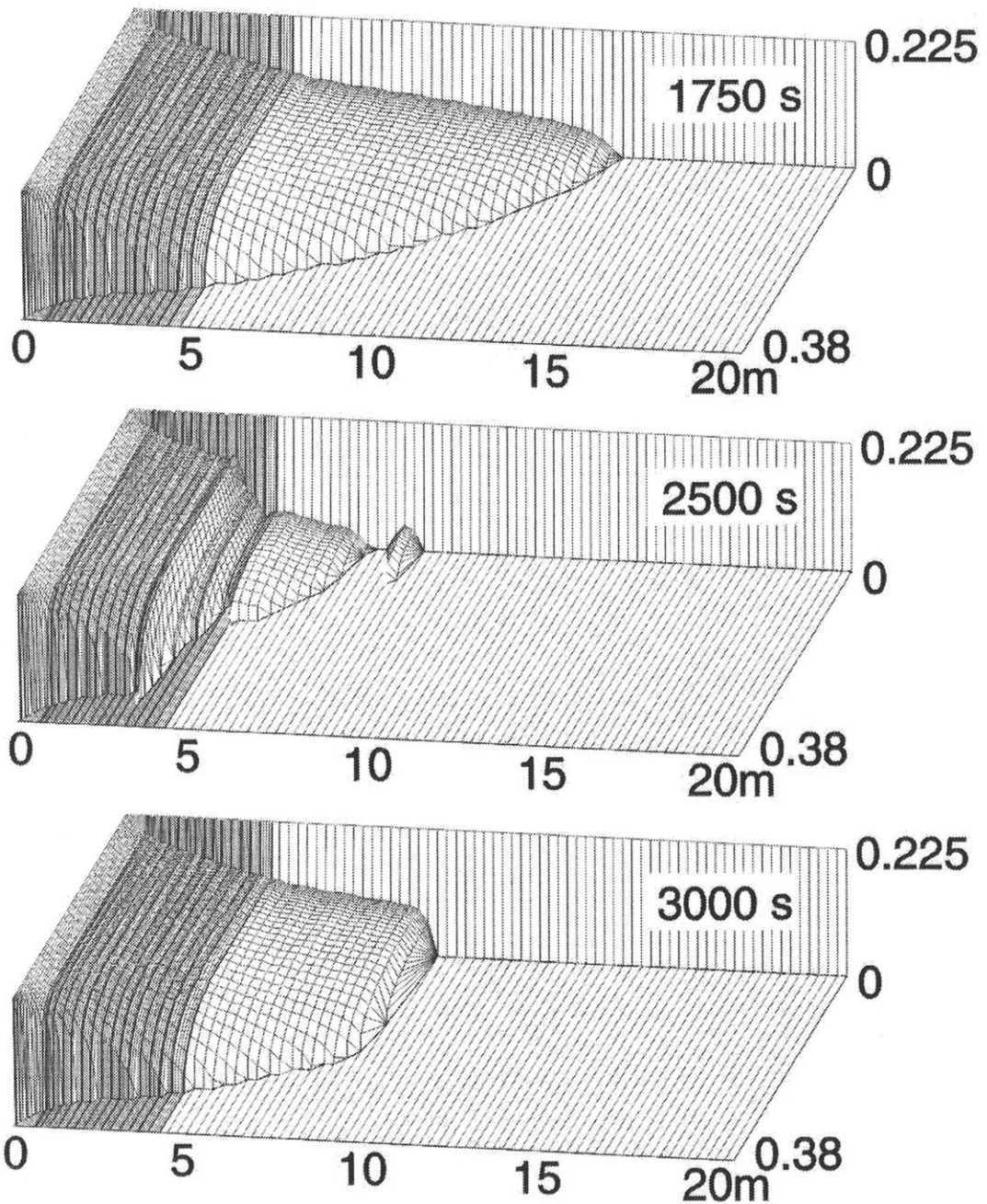
**Verlauf der Strangoberflächentemperatur**  
(Ebner, G.: Interner Bericht Hoesch Stahl AG, 1988)



**Verlauf der Strangoberflächentemperatur**  
(Ebner, G.: Interner Bericht Hoesch Stahl AG, 1988)

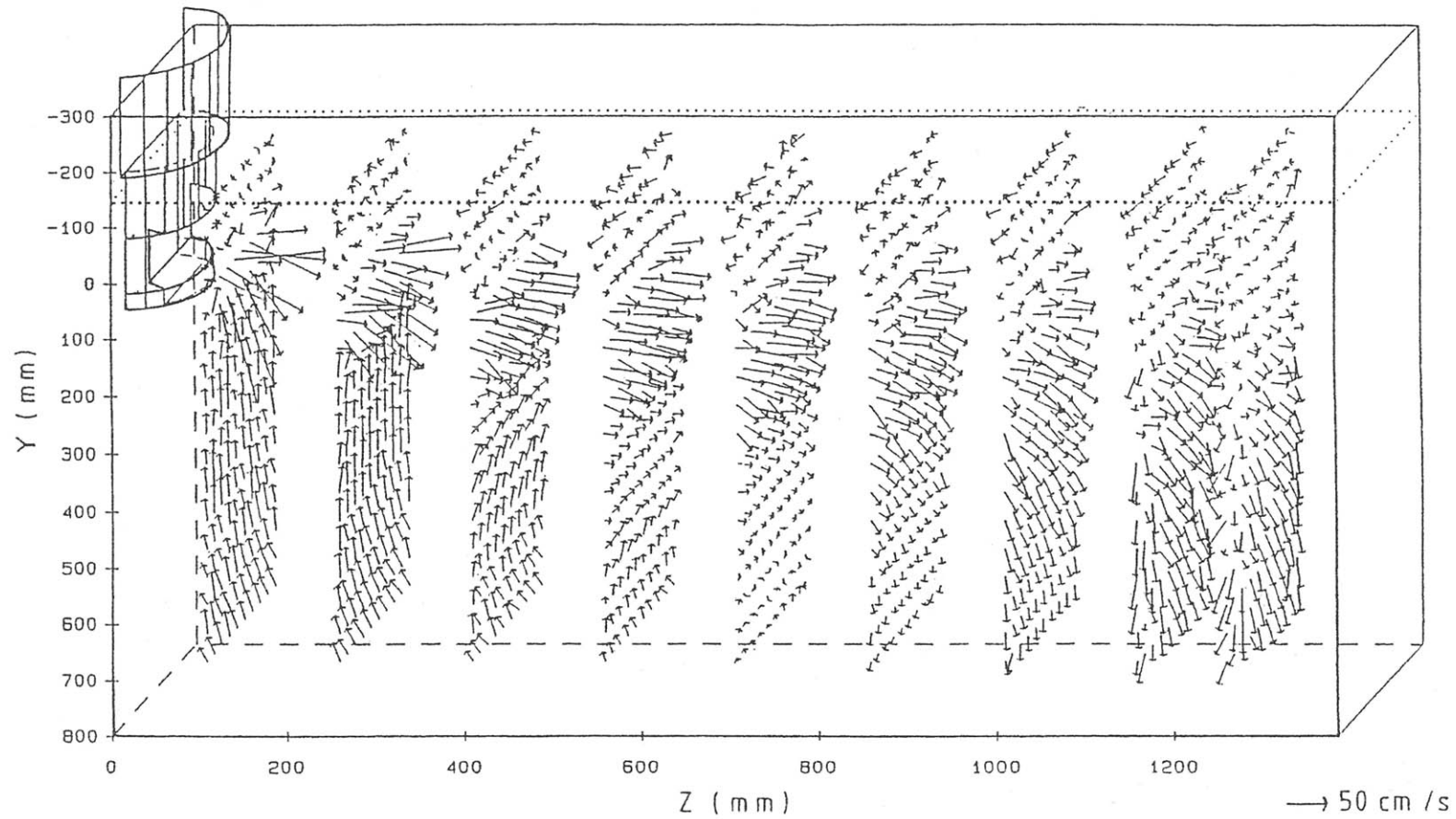


Temperaturfeld im Strang  
(Ebner, G.: Interner Bericht Hoesch Stahl AG, 1988)



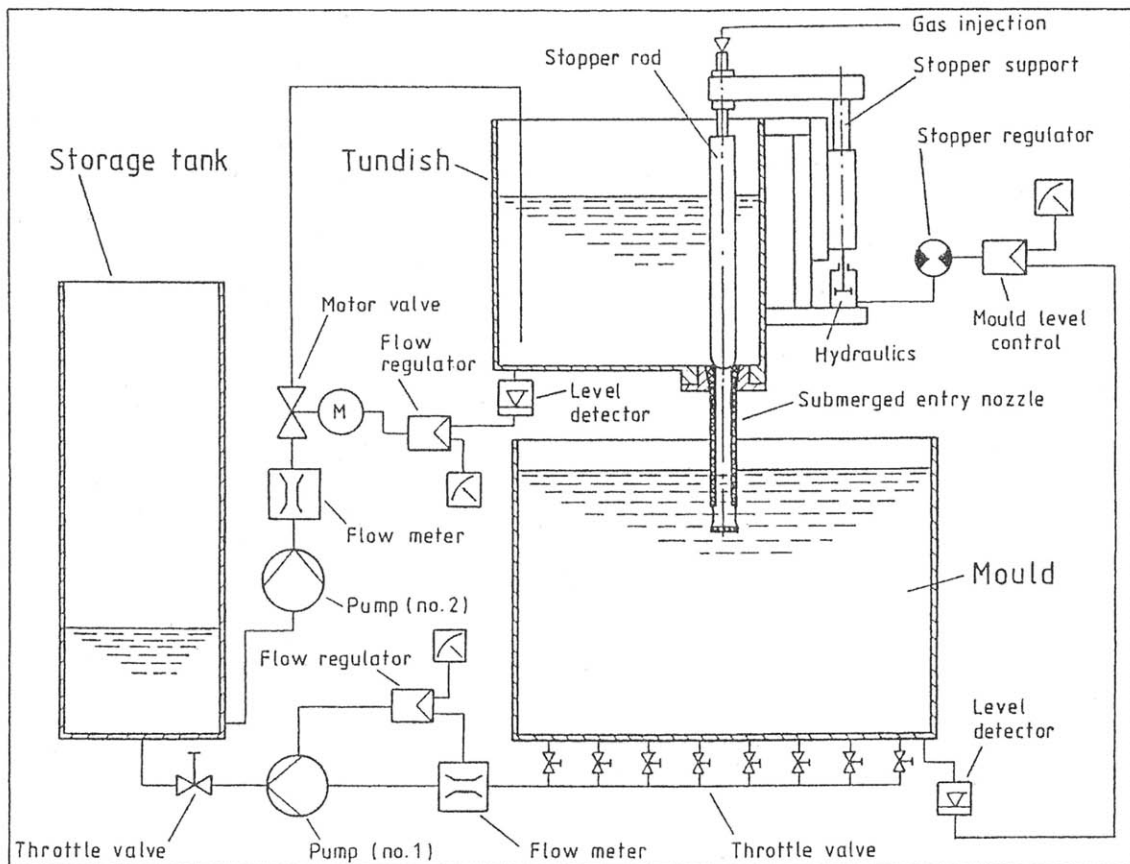
Form und zeitliche Entwicklung des flüssigen Strangkernes als Folge einer Reduzierung der Gießgeschwindigkeit  
(Spitzer, K.-H.: EGKS-Bericht 7210 PD/016 Bericht Nr. 3)





### Strömungsfeld in der Kokille

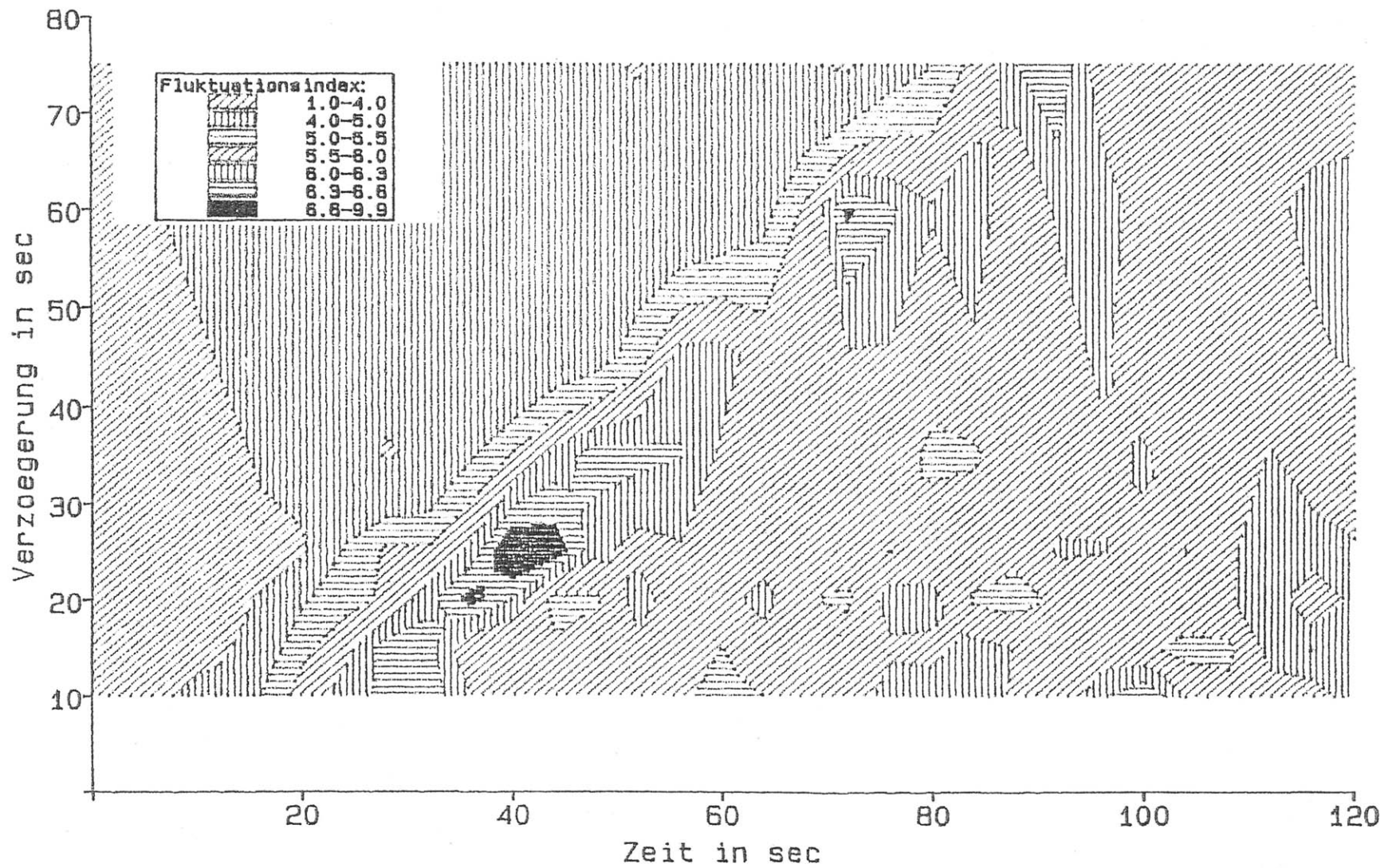
(Andrzejewski, P.; Köhler, K.-H.; Pluschkell, W.: steel res. 63 (1992) No 6, p. 242/46)



### Kokillenmodell im Maßstab 1 : 1

(2,76 x 0,22 m<sup>2</sup> ; 1,8 mm)

(Andrzejewski, P.; Köhler, K.-H.; Pluschkell, W.: steel res. 63 (1992) No 6, p. 242/46)



Instationäre Übergangszustände in der Kokillenströmung  
(Neifer, M.; Andrzejewski, P.: EGKS-Bericht EUR 15469 DE (1995))